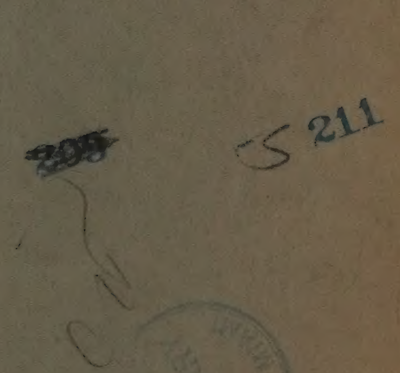
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXI




8
ВЫПУСК

АВГУСТ
1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Редакционная коллегия:*

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

*Главный редактор* Я. И. ГЕРАСИМОВ

*Заместители главного редактора* С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

*Отв. секретарь* Л. А. НИКОЛАЕВ

---

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

# ТЕОРИЯ ТОРМОЖЕНИЯ И УСКОРЕНИЯ КРЕКИНГА ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДОБАВКАМИ ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНА

*А. Д. Степухович и Е. Е. Никитин*

Дадим теоретический анализ отношений между инициирующей и в то же время тормозящей добавкой и углеводородом в условиях крекинга их смесей на примере двойной системы алкан — тетраметилэтилен.

Для объяснения полученных нами экспериментальных результатов [1] будем опираться на теории торможения и инициирования добавками, развиваемые в прежних работах [2, 3]. Согласно [3] влияние инициирующей добавки на распад парафинов может быть двояким. Наряду с поставлением активных центров, нераспавшиеся молекулы добавки могут перехватывать эти же активные центры с образованием малоактивных радикалов [2]. Это заведомо будет происходить, если распад добавки идет цепным или радикальным путем через те же активные радикалы. Так, в случае тетраметилэтилена возможна реакция

$$CH_3 + (CH_3)_2C = C(CH_3)_2 \rightarrow CH_4 + CH_2(CH_3)C = C(CH_3)_2, \quad (1)$$

в результате которой $CH_3$ заменяется громоздким и менее активным радикалом. Кроме того, действуя подобно некоторым продуктам крекинга ($C_3H_6$, *изо*-$C_4H_8$, аллен и др.), молекулы добавки могут, очевидно, уничтожать как H-, так и $CH_3$-радикалы, а взамен поставлять только $CH_3$-радикалы.

Так как тормозящее действие добавки распространяется на H- и $CH_3$-центры, то необходим учет двух центров. Однако если механизм гибели этих центров одинаков, то, как было показано [2], задачу можно свести к одноцентровой. При этом упрощении остаются неизменными все константы скорости, кроме стеночной константы, и надо учесть также, что скорость поставления $CH_3$-радикалов добавкой должна быть уменьшена в $\mu$ раз, где $\mu$ — доля участия $CH_3$-радикалов в развитии цепи. В дальнейшем распад алкана с учетом двойной роли добавки охватывается единой одноцентровой цепной схемой.

Как показали прежние работы [4, 5], в процессе зарождения цепей пропана и изобутана важны две реакции: поставление $CH_3$-радикалов и распад $C_2H_5$ и $CH_3\dot{C}HCH_3$ радикалов с отдачей атома водорода

$$\dot{C}_2H_5 \rightleftarrows C_2H_4 + H, \quad (1)$$

$$CH_3\dot{C}HCH_3 \rightleftarrows C_3H_6 + H. \quad (2)$$

В условиях крекинга равновесие при реакциях (2) и (3) сильно сдвинуто влево [6] и радикалы являются устойчивыми. В случае реакции (3) возможно поставление $CH_3$-радикалов путем изомеризации [3] $\dot{C}H_3\dot{C}HCH_3$ в $CH_3CH_2CH_2$. Энергия активации подобной изомеризации приблизительно на 20—25 *ккал/моль* меньше энергии активации для реакции отщепления водорода и должна быть более выгодной в условиях крекинга [7]. Скорость поставления H-радикалов, благодаря сравнительной устойчивости $\dot{C}_2H_5$ и $CH_3\dot{C}HCH_3$-радикалов может оказаться значительно меньше скорости поставления и $CH_3$-радикалов. Именно в таких условиях изомеризация может иметь большое значение, ускоряя первоначальное поставление активных центров, а также облегчая развитие цепи и тем самым сильно ускоряет скорость цепного распада.

С другой стороны, при развитии цепи могут представиться два случая: активный радикал X атакует либо первичные C—H-связи, либо вторичные или третичные атомы водорода.

В результате первой возможности регенерируются $CH_3$-радикалы. В результате второй — вероятность которой возрастает с понижением температуры благодаря меньшей прочности вторичной и третичной C—H-связей, вновь появляются H- или $CH_3$-радикалы. Появление последних связано, как указывалось, с изомеризацией промежуточного радикала, которая играет важную роль при низких температурах. В этом может заключаться причина того, что при понижении температуры относительное количество $CH_3$-радикалов в развитии цепи повышается.

Предположим следующую схему распада углеводорода в присутствии добавки

| | Реакция | Константа скорости | Скорость |
|---|---|---|---|
| 1. | $T \to Y + Y_1$ | $k_1$ | $w_1$ |
| 2. | $M \to Y + Y_2$ | $k_2$ | $w_2$ |
| 3. | $Y + M \to YH + Y_3$ | $k_3$ | $k_3\,(Y)\,(M)$ |
| 4. | $Y_3 \to Y_3'$ | $k_4$ | $k_4\,(Y_3)$ |
| 5. | $Y_3' \to M_2 + Y$ | $k_5$ | $k_5\,(Y_3')$ |
| 6. | $Y + T \to YH + Y_4$ | $k_6$ | $k_6\,(Y)\,(T)$ |
| 7. | $Y + M_1 \to Y_5$ | $k_7$ | $k_7\,(Y)\,(M_1)$ |
| 8. | $Y + \text{стенка} \to \frac{1}{2}\,(Y_2)$ | $k_8$ | $k_8\,(Y)$ |
| 9 | $Y + Y \to Y_2$ | $k_9$ | $2k_9\,(Y)^2$ |

В этой схеме M — молекула углеводорода, T — молекула тетраметилэтилена, Y — активный радикал, $Y_k$ — неактивный радикал, $M_1$ — молекула продукта крекинга с «тормозящими» свойствами [8] и круглые скобки — концентрация, а реакция (4) — реакция изомеризации радикала.

Обработка этой схемы методом квазистационарных концентраций приводит для концентрации активных радикалов (Y) к следующему выражению:

$$(Y) = \frac{W_1 + W_2}{k_7\,(M) + k_6\,(T) + k_8}. \tag{1}$$

Так как концентрация тормозящего продукта ($M_1$) пропорциональна глубине распада $x$ [8], а скорость зарождения радикалов в случае распада чистого углеводорода $w_2$, как было показано [9], не зависит от $x$, то для процента цепного распада углеводорода, пренебрегая остаточной скоростью, получаем уравнение

$$\frac{dx}{dt} = k_3\,(Y)\,(M) = \frac{k_3\,(w_1 + w_2)\,(1 - x)}{k_7 p_0 \alpha x + k_6\,(T) + k_8} \tag{2}$$

или

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_3\,(w_1 + w_2)}{k_7 p_0 \alpha + k_6\,(T) + k_8} \cdot \frac{1 - x}{1 - \dfrac{k_7 p_0 \alpha}{k_7 p_0 \alpha + k_6\,(T) + k_8}\,(1 - x)}. \tag{3}$$

Уравнение (3) является дальнейшим обобщением уравнения Динцеса — Фроста [10], которое описывает распад алканов. Однако постоянные $K$ и $\beta$ в данном случае уже зависят от концентрации добавки и, следовательно, от времени.

$$K = \frac{k_3\,(w_1 + w_2)}{k_7 p_0 \alpha + k_6\,(T) + k_8} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{k_7 p_0 \alpha}{k_7 p_0 \alpha + k_6\,(T) + k_8}. \tag{4}$$

Если изменение величины $k_6$ (T) мало по сравнению с $k_7 p_0 \alpha + k_8$, то величину $\beta$ можно трактовать как постоянную, в полном соответствии с прежним результатом [9]. Коэффициент $K$ в этом случае также является

приблизительно постоянным, так как $w_1$ — скорость гетерогенного поставления $CH_3$-радикалов тетраметилэтиленом слабо зависит от (Т) (парабола с показателем меньше единицы, см. ниже).

Скорость распада добавки, а значит и величина (Т), зависит от того, как будут распределяться радикалы между реакциями (6) и (3)

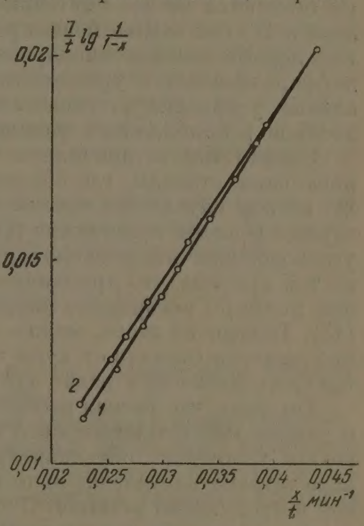
$$Y + T \to YH + Y_4,$$
$$Y + M \to YH + Y_3.$$

Если энергия активации реакции $CH_3$-радикалов с данным углеводородом будет меньше энергии активации реакции этого радикала с тетраметилэтиленом, то радикалы будут предпочтительно идти на развитие цепного распада углеводорода. Энергия активации реакции $CH_3 + (CH_3)_2C{=}{=}C(CH_3)_2$ равна 7,8 *ккал/моль* [11]. Зная, что энергия активации реакции $CH_3$ с изобутаном равна 7,7 *ккаль/моль* и с пропаном 8,7 *ккаль/моль* [12], можно утверждать, что в смеси с изобутаном тетраметилэтилен будет распадаться медленнее.

Таким образом, если возможен случай, когда в формуле (3) можно считать изменение $k_6$ (Т) малым по сравнению с $k_7 p_0 \alpha + k_8$, то этот случай должен быть резче выражен при распаде изобутана. Поэтому было проверено, удовлетворяют ли кривые распада изобутана с добавками тетраметилэтилена уравнению

$$\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} = K + \beta \frac{x}{t}, \qquad (5)$$

которое является результатом интеграции уравнения Динцеса — Фроста с постоянными $K$ и $\beta$. Оказалось, что точки кривой распада изобутана с добавками тетраметилэтилена удовлетворительно ложатся на прямую в координатах $x/t$ и $\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x}$. Результаты этой проверки показаны на рисунке. Было найдено, что для распада чистого изобутана ($\eta = 0$), $\beta = 0{,}987$, а $K = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$, при $p_0 = 20$ *мм* и 573°. Для распада изобутана с тетраметилэтиленом с концентрацией добавки 5% ($\eta = 5$), $\beta = 0{,}954$ и $K = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$ при 573°.




Зависимость коэффициента торможения β-распада изобутана от процента тетраметилэтилена: *1* — $P_0 = 20$ *мм* рт. ст., $t = 573°$, без добавки ($\eta=0$), *2* — $P^0 = 20$ *мм* рт. ст., $t = 573°$С 5% добавки

Уменьшение $\beta$ свидетельствует о тормозящем действии добавки, так как $\beta$ трактуется как доля замедляющего действия продуктов реакции по сравнению с суммарным торможением цепей на стенках и в объеме [9], то естественно, что эта доля уменьшается вместе с увеличением добавочного тормоза. Увеличение $K$ можно объяснить приростом скорости поставления активных радикалов в объем за счет добавочного распада тетраметилэтилена.

Зависимость $\beta$ и $K$ от концентрации тетраметилэтилена, определяемая уравнениями (4), дает возможность качественно объяснить изменение кинетических кривых распада изобутана с изменением процента добавки. Уменьшение $\beta$ с увеличением процента добавки $\eta$ подчиняется уравнению

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_0} + \frac{k_8}{k_7 \alpha} \eta, \qquad (6)$$

из которого следует, что зависимость $\beta$ от $\eta$ тем сильнее, чем больше отношение константы скорости реакции активных центров с добавкой и константы скорости реакции этих же центров с углеводородами.

Выражение для концентрации активных радикалов (1) правильно в квазистационарном приближении, т. е. в условиях, когда скорость установления равновесной концентрации радикалов во много раз больше скорости изменения концентрации исходных продуктов.

Если же концентрация одного из промежуточных продуктов изменяется медленно, то можно пользоваться методом полуквазистационарных концентраций Н. Н. Семенова, оставляя только одно дифференциальное уравнение — именно для этого промежуточного продукта — и сводя остальные к алгебраическим.

Однако возможен и такой случай: промежуточные активные центры поставляются из двух источников — из одного быстро и из другого медленно. В этом случае можно рассматривать эти акты независимо, описывая первый квазистационарным методом, а второй — точным решением дифференциального уравнения. Это вытекает из линейности дифференциальных уравнений и, следовательно, верно при условии пренебрежения двойной рекомбинацией радикалов.

Однако квазистационарное приближение априори не применимо к начальным стадиям, где большую роль может играть ускорение [8, 13]. Во всяком случае без точной предварительной оценки констант элементарных реакций применение (1) является рискованным. В случае распада углеводородов квазистационарное решение дает точные результаты [9] по той причине, что принципиально существующие при крекинге парафинов явления ускорения заканчиваются в чрезвычайно короткий срок [13]. Исходя из этого, можно считать, что начальное количество активных центров отлично от нуля и равно квазистационарному значению для быстрого процесса и равно нулю для медленного.

Тот факт, что распад изобутана с добавками можно описать, оставаясь в рамках квазистационарного приближения, доказывает лишь, что добавочное ускорение, обусловленное поставлением $CH_3$-радикалов при распаде тетраметилэтилена, мало по сравнению с общим замедлением добавкой и продуктами реакции. С этой точки зрения можно было ожидать, что при уменьшении скорости распада изобутана явление ускорения выражалось бы резче. Сравнение распада изобутана с добавками при 548 и 573° подтверждает это, хотя изменения выражены не резко. При понижении температуры скорость распада тетраметилэтилена уменьшается быстрее, чем для изобутана, или почти так же и поэтому его инициирующее влияние тоже падает.

Для выявления начальных стадий с ускорением нужен не только медленный распад самого тетраметилэтилена, но и малый распад углеводорода, для того чтобы меньше появлялось «тормозящих» продуктов; такие условия осуществляются в опытах с пропаном [1].

При высоких температурах в опытах по распаду пропана с добавками тетраметилэтилена наблюдалось сильное ускорение, часть которого следует отнести к распаду самого тетраметилэтилена. В таких условиях замедление, если оно и имело место, обнаружить не удавалось.

При низких температурах скорость поставления $CH_3$-радикалов тетраметилэтиленом понижается и становится настолько малой, что имеется начальный период, где распад совершается только за счет радикалов, образующихся при распаде пропана. Но здесь также не обнаруживается замедления реакции. Это объясняется, по-видимому тем, что при низких температурах развитие цепей в объеме затруднено и большую роль играет остаточная стеночная скорость $w_0$, на которую гомогеннодействующая тормозящая добавка не влияет [9].

Но это означает, что в таком случае нельзя обрабатывать схему распада методом Боденштейна и отбрасывать остаточную скорость $w_0$, малую

по сравнению со скоростью цепного распада при высоких температурах.

При наличии остаточной скорости и цепного распада для процента распада справедливо не (2), но уравнение

$$\frac{dx'}{dt} = w_0 + k_3(\mathrm{M})(\mathrm{Y}'), \tag{7}$$

в котором $x'$ и $\mathrm{Y}'$ имеют значения, отличающиеся от $x$ и $\mathrm{Y}$ уравнения (2).

В квазистационарном приближении концентрация радикалов $(\mathrm{Y}')$ зависит только от глубины распада в данный момент. При составлении дифференциального уравнения для радикалов необходимо учесть влияние добавки. Пусть $\mathrm{Y}'$— концентрация радикалов при крекинге чистого углеводорода, а $\mathrm{Y}$ — при крекинге с добавкой. В присутствии добавки, кроме всех способов рождения и гибели радикалов при крекинге чистого углеводорода, будет иметь место еще добавочное продуцирование радикалов вследствие распада тетраметилэтилена, скорость которого $w_1$, и добавочная гибель их на молекулах добавки, скорость которой равна $k_6(\mathrm{T})(\mathrm{Y}')$. При распаде добавки концентрация радикалов увеличится на величину $\mathrm{Y}-\mathrm{Y}'$. Эти новые радикалы гибнут со скоростью $k_6(\mathrm{T})(\mathrm{Y}-\mathrm{Y}')$ на молекулах добавки и со скоростью $k_{10}(\mathrm{Y}-\mathrm{Y}')$ — на стенке и некоторых продуктах реакции.

Собственно цепной цикл не влияет на концентрацию радикалов, так как скорость «обращения» активного центра по нему велика. Таким образом, получается уравнение для скорости изменения радикалов:

$$\frac{d\mathrm{Y}}{dt} = \frac{d\mathrm{Y}'}{dt} - k_6(\mathrm{T})(\mathrm{Y}') + w_1 - [k_6(\mathrm{T}) + k_{10}](\mathrm{Y} - \mathrm{Y}'). \tag{8}$$

Уравнения (7) и (8) описывают кинетику реакции в присутствии добавок, выполняющих роль ингибитора и инициатора.

Если мы ограничимся малыми глубинами распада, то можно считать, что $(\mathrm{M}) = (\mathrm{M}_0) = \mathrm{const}$ и $k_{10} = k_8$, т. е. гибелью добавочных радикалов на продуктах реакции можно пренебречь по сравнению с гибелью их на молекулах добавки и стенках. Прирост скорости при распаде с добавкой по отношению к распаду без добавки равен

$$\delta w = \frac{dx'}{dt} - \frac{dx'}{dt} = k_3(\mathrm{M})(\mathrm{Y} - \mathrm{Y}'). \tag{9}$$

Дифференцирование по времени (9) и подстановка полученного результата в (8) дают

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{\delta w}{k_3(\mathrm{M}_0)}\right] = w_1 - \frac{\delta w}{k_3(\mathrm{M}_0)}[k_6(\mathrm{T}) + k_8] - k_6(\mathrm{T})(\mathrm{Y}'). \tag{10}$$

При малых глубинах распада торможение продуктами реакции не будет сильно изменять $\mathrm{Y}'$ и потому эту величину в произведении $k_6(\mathrm{T})(\mathrm{Y}')$ можно считать постоянной и равной $\mathrm{Y}_0'$. Теперь дифференциальное уравнение для прироста скорости (10) принимает следующий вид:

$$\frac{d(\delta(w))}{dt} + \delta w[k_6(\mathrm{T}) + k_8] = k_3(\mathrm{M}_0)[w_1 - k_6(\mathrm{T})(\mathrm{Y}_0')]. \tag{11}$$

Решение (11) при условии, что в начальный момент существовало некоторое ускорение $\delta_0 w$, имеет вид:

$$\delta w = \frac{k_3(\mathrm{M}_0)[w_1 - k_6(\mathrm{T})(\mathrm{Y}_0')]}{k_6(\mathrm{T}) + k_8}\{1 - e^{-[k_6(\mathrm{T})+k_8]t}\} + \delta_0 w e^{-[k_6(\mathrm{T})+k_8]t} \tag{12}$$

Для вычисления начального ускорения $\delta_0 w$ надо использовать уравнение (7) в начальный момент времени. Концентрация радикалов, возникающих при распаде тетраметилэтилена, в начальный момент равна нулю. Концентрация же радикалов, поставляемых распадом углеводорода, в начальный момент в квазистационарном приближении равна

$$(\mathrm{Y}') = \frac{w_2}{k_6(\mathrm{T}) + k_8}. \tag{13}$$

Для величины $\delta_0 w$ на основании (9) путем вычитания уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dx'}{dt} &= w_0 + k_3(\mathrm{M}_0)\frac{w_2}{k_8}, \\ \frac{dx}{dt} &= w_0 + k_3(M_0)\frac{w_2}{k_6(\mathrm{T}) + k_8} \end{aligned} \tag{14}$$

получаем выражение

$$\delta_0 w = -\frac{k_6(\mathrm{T})\,k_3(\mathrm{M}_0)\,w_2}{k_8\,[k_6(\mathrm{T}) + k_8]}. \tag{15}$$

Начальное ускорение получилось отрицательным, как и должно быть, так как в начальной стадии при малых скоростях распада может быть только замедление.

Величину $\delta_0 w$ можно найти также и из уравнения А. Д. Степуховича [2] для скорости цепного распада углеводородов в присутствии замедлителей. Зависимость скорости от концентрации тормозящей добавки (Т) определяется уравнением

$$\frac{1}{w - w_0} = \mathrm{A} + \mathrm{B}\,(\mathrm{T}), \tag{16}$$

в котором А и В — постоянные, включающие концентрацию углеводородов. Из уравнения (16) следует, что при (Т) = 0

$$\frac{1}{w' - w_0} = \mathrm{A}. \tag{17}$$

Вычитая (16) из (17), получаем

$$\delta_0 w = \frac{\mathrm{B}\,(\mathrm{T})}{\mathrm{A}\,[\mathrm{A} + \mathrm{B}\,(\mathrm{T})]}. \tag{18}$$

Так как А и В обратно пропорциональны константе скорости реакции активного радикала с молекулой углеводорода [2], то $\delta_0\, w$ оказывается прямо пропорциональной этой константе. Из этого следует, что если реакция развития цепи в объеме затруднена и $k_3 \to 0$, то тогда и $\delta_0\, w \to 0$. На первый план выступает остаточная скорость $w_0$.

Будучи скоростью гетерогенного процесса, $w_0$, естественно, никак не может изменяться добавками, тормозящими в объеме.

Как следует из общего решения (12) для $\delta w$, первоначальное замедление распада $\delta_0 w$ пропорционально скорости поставления активных радикалов при распаде углеводородов. Абсолютное $\delta_0 w$ и относительное замедление $\delta_0\; w/w_1 + w_2$ уменьшается с понижением температуры. В соответствии с опытными данными и изложенными положениями при математической обработке опытов с пропаном при 522 и 545° [1] можно отбросить величину $\delta_0 w \exp\,[-k_6(\mathrm{T}) - k_8]\,t$ в уравнении (12) как малую и быстро исчезающую со временем.

Тогда для прироста скорости распада с добавкой получаем выражение

$$\delta w = \frac{k_3(\mathrm{M}_0)\,[w_1 - k_6(\mathrm{T})\,(\mathrm{Y}_0')]}{k_6(\mathrm{T}) + k_8}\,\{1 - e^{-[k_6(\mathrm{T}) + k_8]\,t}\}. \tag{19}$$

Через некоторое время $\tau$, тем меньшее, чем больше концентрация тетраметилэтилена и чем сильнее его тормозящее действие, устанавливается практически постоянный прирост скорости

$$\delta_\infty w = \frac{k_3 (M_0) [w_1 - k_6 (T) (Y_0')]}{k_6 (T) + k_8}. \tag{20}$$

Скорость распада тетраметилэтилена $w_1$ приблизительно пропорциональна $(T)^{1/2}$. Учитывая это, (20) показывает, что ускоряющее действие добавки уменьшается по мере возрастания ее концентрации. Веерообразное расхождение кинетических кривых в опытах с пропаном и их сходимость при увеличении добавки [1] находятся в хорошем согласии с этим выводом.

Если рассматривать начальные моменты реакции, то можно разложить $\exp [-k_6 (T) - k_8] t$ в ряд и ограничиться линейным членом, тогда (19) примет вид

$$\delta w = k_3 (M_0) [w_1 - k_6 (T) (Y_0')] t, \tag{21}$$

из которого ясно, что $\delta w$ растет со временем, и имеет место ускорение. Это, очевидно, ведет к тому, что кривая разности процентов распада инициированной и чистой реакции $\delta x$ «стелется» по оси времени и вначале близка к параболе, получающейся в результате интегрирования (21)

$$\delta x = k_3 (M_0) [w_1 - k_6(T) (Y_0')] \frac{t^2}{2}. \tag{22}$$

Время $\theta$, в течение которого процент распада $\delta x$ достигает определенной величины, будет обратно пропорционально квадратному корню из коэффициента при $t^2/2$, т. е.

$$\theta \approx \frac{1}{\sqrt{k_3 (M_0) [w_1 - k_6 (T) (Y_0')]}}. \tag{23}$$

Можно предположить, что $w_1 \gg k_6 (T) (Y_0')$ и тогда

$$\theta \approx \frac{1}{\sqrt{k_3 (M_0) w_1}} \approx e^{\varepsilon/RT} \frac{1}{(T)^{1/4}} \tag{24}$$

Из (24) видно, что $\theta$, характеризующая период индукции, резко уменьшается с увеличением температуры и концентраций добавки, что как раз и соответствует общему характеру опытных данных по распаду пропана [1].

Если скорость распада чистого углеводорода достаточно велика, как, например, в опытах с изобутаном, а скорость распада тетраметилэтилена остается небольшой, то появляется начальное замедление распада. Этот факт тоже следует из выражения для $\delta w$. Действительно, первый член выражения (12) увеличивается со временем, однако скорость его возрастания обратно пропорциональна $(T)^{1/6}$. При малых добавках изменения $w_1$ гораздо значительнее, чем $k_6 (T) (Y'_0)$. Поэтому начальный период, в течение которого не замечается ускоряющего действия тетраметилэтилена, очень сильно возрастает с уменьшением добавки, оставаясь пропорциональным $(T)^{-\frac{1}{6}}$.

Таким образом, замедлению, наблюдаемому в начальный период при значительной скорости распада чистого изобутана, соответствует второе слагаемое (12), которое с учетом (15) можно записать в виде

$$\delta w = - \frac{k_6 (T) k_3 (M_0) w_2}{k_8 [k_6 (T) + k_8]} e^{-[k_6 (T) + k_8] t}. \tag{25}$$

Рассматривая $\delta w$ как функцию времени, можно видеть, что с течением времени замедление исчезает, а кинетические кривые замедленного и чи-

стого распада идут параллельно. Распад изобутана с малыми добавками тетраметилэтилена (0—1%) подтверждает это.

Фиксируя время $t$ и рассматривая зависимость замедления от концентрации добавки согласно (25), мы видим, что существует некоторое максимальное замедление, при котором $\delta w$ становится минимальным. Соответствующая этому минимуму концентрация добавки может быть найдена из условия минимума (25), т. е. при решении уравнения $\partial(\delta w)/\partial(\mathrm{T}) = 0$, в котором $t$ рассматривается как параметр.

Однако это справедливо лишь для не слишком больших времен, так как для достаточно большого времени становится большим и первый член. Если бы оказалось, что при данных условиях добавка не распадается, т. е. $w_1 = 0$, то решение после подстановки (15) и $(\mathrm{Y}_0') = w_2/k_8$ принимает вид:

$$\delta w = -\frac{k_6(\mathrm{T})\, w_2 k_3 (\mathrm{M}_0)}{k_8 [k_6(\mathrm{T}) + k_8]}. \tag{26}$$

Уравнение (26) снова приводит к кинетике заторможенного добавкой распада, идентичного (16). Но это показывает, что два слагаемых общего решения нельзя отождествлять с величинами, описывающими порознь ускорение и замедление. В частности, только при учете обоих слагаемых, при $w_1 = 0$, может получиться чистое замедление.

Более того, это показывает, что в том случае, когда можно пренебречь величиной $\delta_0\, w_0 e^{-\lambda t}$ по сравнению с первым слагаемым, то можно отбросить и $k_6$ (T) $(\mathrm{Y}'_0)$ по сравнению с $w_1$, что является оправданием к сделанному ранее приближению.

Лишь с учетом первого и второго слагаемых получается, что начальное замедление переходит в ускорение, возрастающее с увеличением добавки.

Следовательно, полученное решение при соответствующих константах описывает распад алкана (пропана и изобутана) недалеко от начала реакции (до 3—4 мин.).

С другой стороны, распад изобутана с добавкой, начиная с 2—3 мин., подчиняется уравнению Динцеса — Фроста с коэффициентами $k$ и $\beta$, зависящими от процента добавки. Что один и тот же процесс описывается двумя различными решениями, выведенными при разных предпосылках и согласующихся друг с другом в некоторой области переменной $t$, указывает на то, что оба они являются достаточно хорошим приближением.

Легко показать, что в то время, когда одно решение в связи со сделанными предположениями теряет силу, начинает выполняться другое.

Полученное решение для $\delta w$ справедливо для начальных моментов времени, таких, когда ускорение уже заканчивается, а тормозящих продуктов еще немного. К этому времени показательными функциями можно пренебречь, и на основании (12) получаем

$$\delta w = \frac{k_3 (\mathrm{M}_0) [w_1 - k_6(\mathrm{T}) (\mathrm{Y}_0')]}{k_6(\mathrm{T}) + k_8}. \tag{27}$$

В квазистационарном приближении для скорости распада было получено уравнение (2). Рассматривая моменты времени, когда тормозящих продуктов еще мало, на основании (2) для $\delta w$ получаем выражение

$$\delta w = \frac{k_3 (\mathrm{M})}{k_6(\mathrm{T}) + k_8} \left\{ w_1 - w_2 \frac{k_6}{k_8} (\mathrm{T}) \right\}. \tag{28}$$

Замечая, $(\mathrm{Y}_0') = w_2/k_8$, видим, что (27) и (28) совпадают.

Таким образом, двух решений — точного для начальных стадий без учета торможения продуктами и решения в квазистационарном приближении для последующих моментов времени — оказывается достаточно

для описания кинетики распада алканов в присутствии добавок тетраметилэтилена в любые моменты времени.

Общий анализ вопроса об особенностях кинетики крекинга углеводородов в присутствии добавок с двойной ролью, проведенный выше, имеет, по нашему мнению, более широкое значение для химической кинетики, чем в только что разобранных примерах. Он отличается от попыток учета двойного действия добавок, имевшихся в прошлом относительно действия NO [14, 15].

## ВЫВОДЫ

1. Дано теоретическое объяснение полученным опытным кривым распада алканов в присутствии добавок тетраметилэтилена на основании механизма, учитывающего двоякую роль тетраметилэтилена и гетерогенность реакции первичного его распада.

2. Различие в поведении при крекинге алканов в присутствии добавок тетраметилэтилена объяснено на основе различных цепных эффектов в объеме при этих реакциях и различной роли некоторых радикальных реакций, вследствие которых в различной степени проявляет себя гетерогенная реакция инициирования.

3. На основании более общей схемы крекинга углеводородов, в которой учитывается ускорение добавками некоторого вещества, оказывающего одновременно и тормозящее действие, выведено общее уравнение для изменения скорости, переходящее на пределе ускорения в уравнение Динцеса — Фроста.

4. Выведено уравнение, являющееся дальнейшим обобщением уравнения Динцеса — Фроста, в котором коэффициенты зависят не только от температуры и давления, но также и от концентрации добавки.

5. Показано, что торможение и ускорение процесса крекинга углеводородов добавкой органически связаны, а торможение можно объяснить лишь при учете ускорения реакции.

Это принципиально изменяет прежний подход к толкованию явлений торможения и ускорения порознь, чему обычно соответствовало два отдельных члена в получаемых из схем выражениях [13, 14].

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила 8.VIII.1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, Е. Г. Каплан и Е. Е. Никитин, Журн. физ. химии, 31, 1437, 1957.
2. А. Д. Степухович, ДАН, 89, 5, 1953; 96, 1, 1954.
3. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 30, 556, 1956.
4. А. Д. Степухович, Э. С. Швер, Журн. физ. химии, 27, 1013, 1953.
5. А. Д. Степухович, и Г. П. Воробьева, Журн. физ. химии, 28, 1361, 1954.
6. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 28, 2088, 1954; 30, 611, 1956.
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики, Изд-во АН СССР, М., 1954.
8. А. Д. Степухович, ДАН, 92, 373, 1953.
9. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 28, 1882, 1954.
10. А. И. Динцес и А. В. Фрост, ДАН, 3, 510, 1934.
11. A. F. Trotman — Dickenson, S. W. R. Steacie, Iourn. chem. phys, 19, 169, 1951.
12. В. В. Воеводский, Киевск. совещ. 2—5. VI. 1952, 58, 1954.
13. И. Ф. Бахарева, Диссертация, Саратовский гос. университет, 1954.
14. F. O. Rice, O. Polly, Journ. Chem. phys, 6, 273, 1938.
15. В. И. Гольданский. Усп. химии, 15, 63, 1946.

## THE RETARDATION AND ACCELERATION BY TETRAMETHYLETHYLENE ADDITIONS OF THE CRACKING OF PARAFFIN HYDROCARBONS

***A. D. Stepukhovich* and *E. E. Nikitin* (Saratov)**

Summary

A study has been made on the effect of the addition of tetramethylethylene (0.5—7%) on the cracking of propane and isobutane at various temperatures (522—575°C).

At low temperatures and small additions of tetramethylethylene the latter exerts a retardation effect; at elevated temperatures and higher concentrations the effect becomes accelerating.

The low pressure decomposition of tetramethylethylene has been studied at 548 and 573°C. The rate of decomposition has been shown to decrease with increasing pressure.

A theoretical interpretation has been given of the experimental curves for propane and isobutane decomposition in the presence of tetramethylethylene, the proposed mechanism taking account of the dual role of tetramethylethylene and of the heterogeneous character of its primary decomposition reaction.

The difference in the behavior towards cracking of propane and isobutane in the presence of tetramethylethylene additions has been explained on the basis of different chain effects in space occurring in these reactions and the different parts played by certain radical reactions, owing to which the heterogeneous initiating reaction manifests itself in varying degrees.

Based on a more general hydrocarbon cracking mechanism that accounts for the acceleration by additions of a substance which simultaneously exerts a retarding effect, a general equation has been derived for the change in rate of such processes, reducing in the limiting acceleration to the Dintses-Frost equation.

A further generalization of the Dintses-Frost equation has been made in which the coefficients depend not only upon the temperature and pressure but also upon the concentration of the addition agent.

The retardation and acceleration of hydrocarbon cracking by an addition agent have been shown to be intimately connected, the retardation being explanable only on accounting for the acceleration of the reaction. This changes in principle the previous separate approach to acceleration and retardation effects to which usually there corresponded to separate terms in the expressions (16, 17) obtained from the reaction schemes.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВКЛЮЧЕНИЯ ФОСФОРА В НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНОГО ИЗОТОПА $P^{32}$

*К. М. Горбунова и А. А. Никифорова*

В отличие от никеля, осаждаемого электрохимическим способом, осадки, получаемые при восстановлении никелевых солей с помощью гипофосфита, всегда содержат фосфор. С присутствием фосфора связаны некоторые свойства никелевого покрытия — повышенные по сравнению с электролитически осажденным металлом, твердость, износостойкость и коррозионная устойчивость. Твердость осадков в результате термообработки при 400—500° значительно увеличивается и приближается к твердости хромовых покрытий.

Согласно данным проведенного ранее исследования [1], количество фосфора в никелевом покрытии изменяется в зависимости от условий протекания процесса восстановления. Так, осадки никеля, полученные при оптимальных условиях в кислом растворе, содержат фосфор в количестве 6—8%, в щелочном растворе 3—4%. Вопрос о происхождении фосфора оставался нерешенным. Источником его могли являться как гипофосфит, вводимый в раствор в качестве восстановителя, так и продукты его окисления — фосфит и частично фосфат.

Для выяснения этого вопроса был использован метод радиоактивных индикаторов. Результатами исследования [2], проведенного с помощью радиоактивного фосфора в системе, состоящей из гипофосфористой и фосфористой кислот или их солей, было показано полное отсутствие обмена фосфором между указанными соединениями как при комнатной температуре, так и при нагревании до 70°, а также в присутствии кислот или щелочей.

Обмен изотопов фосфора между гипофосфитом и фосфитом авторы [2] не обнаружили даже при проведении частичного окисления гипофосфита йодом, а также частичного восстановления фосфита йодистым калием.

Согласно работам [3, 4] по исследованию изотопного обмена в системах, состоящих из фосфорной и фосфористой кислот или их солей, а также в системе, состоящей из фосфата и гипофосфита, обмен фосфором отсутствует даже в области температур 100—300°.

Отсутствие обмена фосфора между вышеуказанными соединениями дало основание для применения метода радиоактивных индикаторов при выявлении источника фосфора в никелевом покрытии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика. При изготовлении раствора для никелирования в него вводилось исследуемое соединение, меченное радиоактивным фосфором $P^{32}$.

Исследованию подвергались активные гипофосфит натрия, фосфат натрия и фосфит натрия. Исходный раствор имел следующий состав: хлористого никеля 30 *г/л*, гипофосфита натрия 10 *г/л*, гликолевокислого натрия 10 *г/л*, pH раствора было равно 4—4,5. Для опыта использовалось 100 *мл* раствора. Осаждение производилось на железной пластинке с поверхностью 10 *см*² при 90—92°. Скорость осаждения в этих условиях соответствовала 8—10 $\mu$/*час*.

Осадки никеля, возникающие в результате использования раствора с тем или иным радиоактивным препаратом, подвергались радиометрическому анализу. В том случае, если фосфор в исследуемом меченом соединении восстанавливается до элементарного состояния и включается в никелевое покрытие, последнее должно было обнаружить ту или иную степень активности.

Измерение активности образцов производилось на установке *Б* с помощью торцового счетчика со слюдяным окном.

Опыты с меченым гипофосфитом. Исходным препаратом для изготовления радиоактивного гипофосфита натрия служил красный фосфор $P^{32}$.

Радиоактивный красный фосфор смешивался со стабильным изотопом и переводился при нагревании в замкнутой аппаратуре в атмосфере двуокиси углерода в бе-

лую модификацию фосфора. Полученный белый фосфор после его размельчения кипятился с насыщенным раствором гидрата окиси кальция в течение 5 час. В результате реакции, проходившей по уравнению $8P + 3Ca(OH)_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(H_2PO_2)_2 + 2PH_3$, получался гипофосфит кальция, который при дальнейшей операции с помощью двууглекислой соды переводился в гипофосфит натрия.

В приготовленный указанным способом раствор, после установления в нем концентрации гипофосфита, вводились остальные компоненты в количествах, соответствующих указанному выше составу. Кислотность раствора соответствовала значению pH около 4.

Активность полученного раствора, пересчитанная на 1 *мл*, составляла около 8000 *имп/мин*. Никелевый осадок, выделенный в этом растворе за 1 час, обнаружил активность, которая составляла около 3000 *имп/мин*. Радиоактивность никелевого осадка объясняется включением в него фосфора $P^{32}$, который мог образоваться в результате восстановления гипофосфита, или образующегося из него фосфита до элементарного фосфора.

Опыты с меченым фосфатом. Исходным препаратом радиоактивного фосфора служила фосфорная кислота с $P^{32}$. В никелевый раствор указанного выше состава, наряду с активной фосфорной кислотой, вводилась однозамещенная ее натриевая соль в количестве 10 *г/л*.

Восстановление никеля проводилось в растворах с различной активностью. В одном из них порядок активности соответствовал раствору с активным гипофосфитом в вышеописанных опытах, в другом—активность была в несколько раз выше и составляла около 67 000 *имп/мин*, после пересчета на 1 *мл* раствора. Активность полученных никелевых осадков в обоих случаях мало отличалась от фона; в последнем растворе она составляла 25 *имп/мин*, тогда как фон был равным 18 *имп/мин*.

По результатам опытов, проведенных с растворами, содержащими радиоактивную фосфорную кислоту, можно сказать, что фосфат натрия не является источником фосфора, включающегося в никелевое покрытие. Кроме того, эти опыты подтверждают отсутствие обмена фосфора между фосфатом и гипофосфитом, а также указывают на отсутствие обмена между фосфором, содержащимся в покрытии и в фосфорной кислоте, находящейся в растворе.

Опыты с меченым фосфитом. Исходным препаратом для получения активного фосфита служил треххлористый фосфор. Активный препарат смешивался со стабильным треххлористым фосфором и переводился путем гидролиза при $t = 0°C$ в фосфористую кислоту. Раствор нейтрализовался едким натром и вводился в соответствующем количестве в никелевый раствор указанного выше состава.

Опыты восстановления с никелевым раствором, содержащим активный препарат фосфита, а также с раствором, в который дополнительно вводился стабильный фосфит в количестве 10 *г/л*, привели к получению никелевых осадков, обнаруживших активность. Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

| № опыта | Количество стабильного фосфита в растворе, *г/л* | Вес осажденного Ni, *г* | Толщина покрытия $\mu$ | Активность осадка, *имп/мин* | Активность осадка, пересчитанная на 100 *мг* Ni |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 0,0480 | 5,45 | 1302 | 2719 |
| 2 | — | 0,0528 | 6,00 | 1948 | 3689 |

Для сравнения активности никелевых образцов, учитывая имеющиеся колебания в их толщине, в последнем столбце приведены данные, пересчитанные на 100 *мг* осадка.

Более высокая активность никелевого покрытия, полученного в опыте № 2, объясняется, очевидно, тем, что количественное отношение актив-

ого фосфита к стабильному в этом растворе было выше вследствие ого, что стабильный фосфит в раствор не вводился, последний возникал ишь в результате реакции восстановления.

В работе [1] было показано, что количество фосфора в покрытии меняется в зависимости от условий протекания процесса химического осстановления. В частности, было отмечено, что содержание фосфора в садке повышается с увеличением кислотности раствора. В связи с этим ыли поставлены опыты для выяснения изменения активности образцов, олученных в длительно работающем растворе, в котором происходит повышение кислотности, также в растворах с различной ачальной кислотностью.

В табл. 2 приведены данные, арактеризующие изменение скорости процесса восстановления олщина покрытия за единицу ремени) и активности осадков в ависимости от длительности работы никелевого раствора.

За время опыта было покрыто оследовательно пять образцов ри длительности их пребывания растворе по 30 мин. Вследствие происходящих изменений в оставе раствора скорость восстановления никеля в течение пыта обычно снижается. Для боее наглядного представления об изменении количества включающегося в адок фосфора активность образцов пересчитывалась на единицу никелеого осадка (100 *мг*). Рассчитанные данные приведены в последнем толбце таблицы.

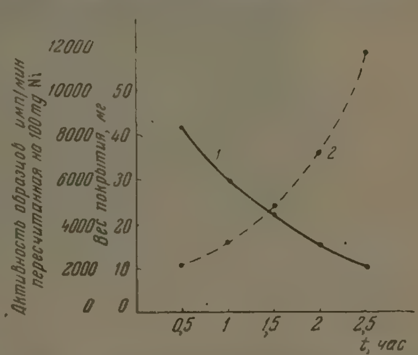



Рис. 1. Изменение скорости восстановления и активности никелевого покрытия во время работы ванны. *1* — скорость восстановления никеля, *2* — активность никелевого покрытия, пересчитанная на 100 *мг* осадка

Таблица 2

| № образцов | Количество осажденного Ni, *г* | Толщина покрытия, μ | Активность осадка, *имп/мин* | Активность осадка, пересчитанная на 100 *мг* |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,0444 | 4,66 | 920 | 2222 |
| 2 | 0,0298 | 3,39 | 931 | 3124 |
| 3 | 0,0223 | 2,53 | 1061 | 4758 |
| 4 | 0,0150 | 1,70 | 1078 | 7187 |
| 5 | 0,0100 | 1,14 | 1166 | 11660 |

Примечание. Активность раствора 31 000 *имп/мин*.

Результаты этих опытов представлены на рис. 1. Из рисунка видно, то наряду с понижением скорости покрытия происходит увеличение активности осадков; последнее указывает на то, что по мере прохождения роцесса восстановления содержание фосфора в осадках возрастает.

При исследовании активности никелевых осадков в зависимости от ислотности раствора получены данные, представленные в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что осадки никеля, полученные из раствора большей кислотностью, имеют значительно большую активность, а следовательно, содержат большее количество фосфора; это соответствует результатам химических анализов, проведенных в прежнем исследовании ].

Таблица 3

| № опыта | pH раствора | Количество осажденного Ni, г | Толщина покрытия, μ | Активность раствора, имп/мин см³ | Активность осадка, имп/мин | Активность осадка, пересчитанная на 100 мг |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,0 | 0,0452 | 5,14 | 14680 | 1221 | 2701 |
| 2 | 4,77 | 0,0692 | 7,86 | 14660 | 795 | 1149 |

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное исследование показало, что активные осадки никеля возникали как в случае, когда раствор содержал радиоактивный гипофосфит натрия, так и в том случае, если раствор содержал радиоактивный фосфит натрия. Напротив, осадки никеля, полученные из раствора, содержащего радиоактивную фосфорную кислоту, активности не обнаружили. Таким образом, в результате исследования оказалось, что фосфит является непосредственным источником фосфора в покрытии.

Относительно того, включается ли фосфор в покрытие непосредственно из гипофосфита без дополнительных исследований, однозначного заключения сделать нельзя, так как в процессе восстановления никеля происходит окисление гипосфита в фосфит, вследствие чего наряду с меченым гипофосфитом в растворе оказывается и меченый фосфит.

Для выяснения вопроса о том, является ли фосфит единственным источником фосфора в покрытии, были поставлены две серии опытов. В одной из них фосфит, образующийся во время процесса химического никелирования, по возможности удалялся из раствора; в другой, наоборот, фосфит с самого начала вводился в исходный раствор.

Метод для полного удаления фосфита из никелевого раствора пока еще не разработан, однако, согласно нашим наблюдениям, в растворе, содержащем в качестве буферной добавки уксуснокислый натрий, в повышенной (по сравнению с обычным содержанием) концентрации, и высоком pH, происходит выпадение фосфитов.

Это находится в соответствии с имеющимися в литературе указаниями [5], согласно которым при удалении фосфита в виде бариевой соли для более полного его осаждения в раствор вводят уксуснокислый натрий.

При проведении этой серии опытов нами применялся никелевый раствор, содержащий 15 *г/л* уксуснокислого натрия при pH=5. В этих условиях возникающий в процессе химического никелирования фосфит никеля в виде нерастворимого осадка оказывается взмученным в растворе. Однако по мере прохождения процесса, вследствие повышения кислотности, фосфит, выпавший в начале опыта, частично переходил обратно в раствор. Во время опыта, длившегося в течение 4 час., был получен ряд образцов. Один образец, покрывавшийся в течение всех 4 час., был использован для приготовления шлифа поперечного среза, остальные были подвергнуты химическому анализу на содержание фосфора.

Параллельно с этим был проведен аналогичный опыт с раствором, содержащим в отличие от предыдущего, 8 *г/л* уксуснокислого натрия с начальным значением pH=5. При этой концентрации уксуснокислого натрия выпадения фосфита не обнаруживалось и на протяжении всего опыта раствор оставался прозрачным.

В табл. 4 приведены результаты анализов осадков, полученных в этих опытах. На рис. 2 и 3 приведены микрофотографии шлифов поперечного среза никелевых осадков, полученных соответственно из растворов с 15 и 8 *г/л* уксуснокислого натрия.

Согласно приведенным данным, можно предполагать, что низкое содержание фосфора в никелевом осадке, полученном в первую стадию про-

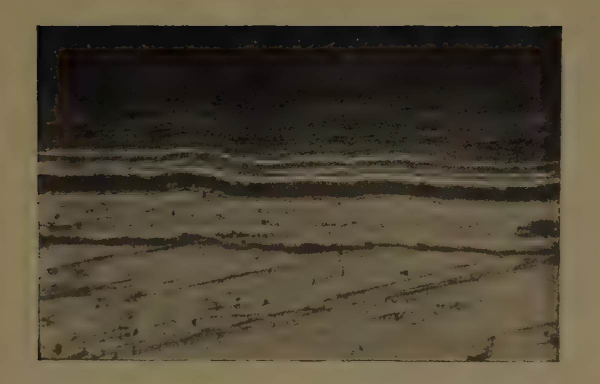


Рис. 2. Микрофотография (X415), шлифа поперечного среза никелевого покрытия. полученного из раствора, содержащего 30 *г/л* $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 10 *г/л* $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ и 15 *г/л* $CH_3CO_2 \cdot 3H_2O$; pH $\cong$ 5

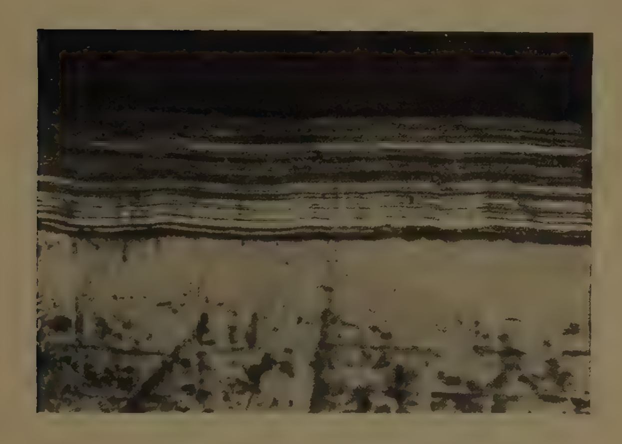


Рис. 3. Микрофотография (X415) шлифа поперечного среза никелевого покрытия, полученного из раствора 30 *г/л* $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 10 *г/л* $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ и 8 *г/л* $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$; pH $\cong$ 5

Таблица 4

| Концентрация уксуснокислого натрия, г/л | pH раствора | | Содержание P % в осадках никеля | |
|---|---|---|---|---|
| | до опыта | после опыта | в первую половину опыта | во вторую половину опыта |
| 15 | 4,96 | 4,28 | 4,5 | 7,2 |
| 8 | 5,13 | 3,99 | 9,3 | 10,4 |

цесса в растворе с 15 г/л уксуснокислого натрия, объясняется выведением из раствора фосфита, который является источником фосфора в покрытии. По мере подкисления раствора и перехода фосфита в растворимое состояние содержание фосфора в никелевом осадке увеличивается. В противоположность этому осадки никеля, полученные из раствора, содержащего всего 8 г/л уксуснокислого натрия (тоже при pH=5), т.е. в условиях, когда весь возникающий в процессе фосфит находится в растворенном виде, включают с самого начала опыта значительно большее количество фосфора.

Различие в содержании фосфора в никелевых осадках, возникающих при разных условиях, заметно сказывается и на структуре осадков. Как видно из рис. 2, никелевый осадок состоит из двух слоев. Первый слой соответствует осадку, полученному в растворе, в котором фосфит находился во взмученном состоянии и содержал 4,5% фосфора. Второй слой соответствовал покрытию, образовавшемуся в растворе, в котором фосфит, ввиду повышенной кислотности, находился в растворенном состоянии. Содержание фосфора в этой части покрытия, согласно данным анализа параллельно покрываемых образцов, составляло 7,2%. При таком содержании фосфора в покрытии при электролитическом травлении на аноде в растворе 10% $CrO_3$ + 3% $H_2SO_4$ удалось обнаружить слоистое строение. Микрофотография шлифа поперечного среза осадка, полученного из раствора, содержащего 8 г/л уксуснокислого натрия (рис. 3), обнаруживает слоистое строение с начала опыта.

Для доказательства того, что источником фосфора в никелевых покрытиях является только фосфит, было проведено исследование влияния концентрации фосфита на содержание фосфора в никелевом покрытии.

В данном исследовании проводились опыты с растворами, в которых дополнительно к образующемуся в процессе реакции вводился фосфит натрия в концентрации 5 и 10 г/л. Для сравнения проводился опыт с раствором без дополнительного введения фосфита.

Для никелирования в этом случае использовался раствор, содержащий в качестве буферной добавки уксуснокислый натрий с концентрацией 8 г/л при pH=4. Низкое содержание уксуснокислого натрия и пониженное значение pH способствовали удержанию в растворе фосфитов.

В результате химического анализа осадков, полученных в указанных условиях, оказалось, что никелевое покрытие, осажденное в растворе без дополнительного введения фосфита натрия, содержало 12,3% фосфора; в растворе, в который дополнительно был введен фосфит натрия с концентрацией 5 г/л количество фосфора составляло 14,6 %. Однако при введении в раствор фосфита натрия в количестве 10 г/л дальнейшего увеличения фосфора в никелевом покрытии не отмечалось. Эти опыты также указывают, что при увеличении содержания в растворе фосфита количество фосфора в покрытии становится больше.

Таким образом, полученные результаты дают основание считать, что фосфор в никелевое покрытие попадает за счет его восстановления из фосфита.

При анализе вопроса о том, почему восстановление фосфита до фосфора протекает легче, чем гипофосфита, по-видимому, следует учесть

различие в строении фосфористой и гипофосфористой кислот. В последней как в активной симметричной форме $H-P\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$, так и в «неактивной» несимметричной $O=P\begin{smallmatrix}H\\-H\\OH\end{smallmatrix}$ фосфор связан с разноименными атомами, в то время как в фосфористой кислоте фосфор окружен одноименными группами OH. Можно предполагать, что при воздействии атомарного водорода на одно из этих соединений, как указано в работе [6], фосфит подвергается восстановлению более легко, чем гипофосфит.

## ВЫВОДЫ

1. С помощью радиоактивного фосфора $P^{32}$ показано, что никелевые осадки, образующиеся в процессе химического восстановления, обнаруживают активность как в случае введения в раствор радиоактивного фосфора в виде гипофосфита, так и в виде фосфита. Присутствие в растворе радиоактивного фосфора в виде фосфорной кислоты не вызывает появления активности в осадке.

2. На основе результатов дополнительных исследований высказывается предположение о том, что в никелевый осадок фосфор включается из фосфита, который образуется в растворе в результате окисления гипофосфита в фосфит.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
26.IV.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова и А. А. Никифорова, Журн. физ. химии, 28, 883, 1954.
2. А. И. Бродский, Д. Н. Стражеско и Л. Л. Червяцова, ДАН, 75, 823, 1950.
3. J. N. Wilson, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 2697, 1938.
4. В. Д. Ионин, А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман и А. Н. Несмеянов, ДАН, 67, 463, 1949.
5. L. Wolf u. W. Jung, Zs. f. anorg. u. all. Chem., 201, 337, 1931.
6. К. М. Горбунова и А. А. Никифорова, Журн. физ. химии, 28, 897, 1954.

---

## A STUDY ON THE MECHANISM OF PHOSPHORUS INCLUSION IN NICKEL COATINGS WITH THE AID OF THE RADIOACTIVE ISOTOPE $P^{32}$

*K. M. Gorbunova* and *A. A. Nikiforova* (*Moscow*)

### Summary

In this work an investigation was made into the inclusion of phosphorus in nickel coating from $P^{32}$ labelled hypophosphite and phosphite. Based on the results obtained it was suggested that phosphorus is included in the coating directly from phosphite ormed on the oxidation of hypophosph

---

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И МАКРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ

## I. ВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

*А. Е. Луцкий и Е. М. Обухова*

Макрофизические свойства смесей при тех же термодинамических условиях ($P$ и $T$) в конечном счете являются функцией свойств образующих эти смеси микрочастиц — их размера $v_м$, формы ф, массы $m$, поляризуемости $\alpha$, дипольного момента $\mu$ и др.

Для вязкости $\eta$ индивидуальных нормальных жидкостей установлена следующая зависимость от свойств молекул (молекулярных постоянных) [1]:

$$(\eta)_{P,\,T} = m^{1/2}\alpha^{3/2}[A + B\mu], \qquad (1)$$

где $A$ и $B$ при тех же $P$ и $T$ являются функцией формы молекул. Соответственно для вязкости бинарных смесей

$$(\eta_{1,2})_{P,\,T} = m_{1,2}^{1/2}\alpha_{1,2}^{3/2}[A_{1,2} + B_{1,2}\mu_{1,2}] =$$
$$= [N_1m_1 + (1 - N_1)\,m_2]^{1/2}[N_1\alpha_1 + (1 - N_1)\,\alpha_2]^{3/2}[N_1(A_1' + B_1'\mu_1) +$$
$$+ (1 - N_1)(A_2' + B_2'\mu_2)], \qquad (2)$$

где $A_1'$, $B_1'$, $A_2'$, и $B_2'$ являются функциями лишь формы молекул компонентов ф$_1$ и ф$_2$; $N_1$ — мольная доля компонента 1.

Из (2) могут быть получены частные зависимости как для отдельных смесей из компонентов, молекулы которых различаются лишь некоторыми из молекулярных постоянных, так и для ряда смесей, отличающихся свойствами молекул только одного из компонентов. Из (2) следует, что для отдельных смесей

$$(\eta_{1,2})_{P,\,T,\,\phi_1=\phi_2,\,\mu_1=\mu_2,\,\alpha_1=\alpha_2} = \text{const}\,[N_1m_1 + (1 - N_1)\,m_2]^{1/2}; \qquad (3)$$

$$(\eta_{1,2})_{P,\,T,\,\phi_1=\phi_2,\,m_1=m_2;\,\alpha_1=\alpha_2} = \text{const} + \text{const}''\,[N_1\mu_1 + (1 - N_1)\,\mu_2]; \qquad (4)$$

$$(\eta_{1,2})_{P,\,T,\,\phi_1=\phi_2,\,\mu_1=\mu_2} =$$
$$= \text{const}\,(N_1m_1 + (1 - N_1)\,m_2]^{1/2}\,[N_1\,\alpha_1 + (1 - N_1)\,\alpha_2]^{3/2}; \qquad (5)$$

$$(\eta_{1,2})_{P,\,T,\,\phi_1=\phi_2,\,\mu_1=\mu_2,\,\alpha_1=\alpha_2,\,m_1=m_2} = \text{const}. \qquad (6)$$

Для ряда бинарных смесей с теми же компонентами 1 и $N_1$ из (2) получим

$$(\eta_{1,2})_{P,\,T,\,1,\,N_1,\,\phi_2,\,\mu_2} = \text{const}\,M_{1,2}^{1/2}\cdot R_{D_{1,2}}^{3/2} \qquad (7)$$

($\alpha_{1,2}$ заменено на молярную рефракцию $R_{D_{1,2}}$ а $m_{1,2}$ на молекулярный вес $M_{1,2}$),

$$(\eta_{1,2})_{P,\,T,\,1,\,N_1,\,\phi_2,\,\alpha_2,\,m_2} = \text{const}' + \text{const}''\,\mu_2 \qquad (8)$$

$$(\eta_{1,2})_{P,\,T,\,1,\,N_1,\,\phi_2} = M_{1,2}^{1/2}R_{D_{1,2}}^{3/2}\,[\text{const}' + \text{const}''\,\mu_2] \qquad (9)$$

Для проверки указанных зависимостей были измерены значения $\eta$ некоторых отдельных бинарных смесей и смесей из бензола, ацетона или хлороформа в качестве компонента 1 и членов того же ряда изологов, гомологов, изопериодических соединений и замещенных (табл. 1—4).

Таблица 1

$(\eta_{1,2})_{P,T}$ **бинарных смесей изологов**

| Компонент 1 | $N_2$ | $t$, °C | $(\eta_{1,2})_{P,T} \cdot 10^5$ смесей с компонентом | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | н-$C_4H_9Cl$ | н-$C_4H_9Br$ | $C_6H_5Cl$ | $C_6H_5Br$ | $C_6H_5I$ |
| $C_6H_6$ | 0,2 | 25 | 533 | 579 | 629 | 684 | 740 |
| | 0,2 | 50 | 402 | 437 | 462 | 504 | 542 |
| | 0,5 | 25 | 480 | 573 | 674 | 814 | 982 |
| | 0,5 | 50 | 373 | 453 | 503 | 603 | 716 |
| $(CH_3)_2CO$ | 0,2 | 25 | — | — | 419 | 456 | 506 |
| $CHCl_3$ | 0,2 | 25 | — | — | 645 | 693 | 742 |
| | 1,0 | 25 | 448 | 636 | 755 | 1058 | 1488 |
| | 1,0 | 50 | 353 | 505 | 569 | 783 | 1063 |

Коэффициент вязкости определялся при помощи капиллярного вискозиметра Оствальда. Очистка веществ, методика измерения подробно описаны в работе [2].

Как следует из рис. 1, смеси изологов ($C_6H_5Cl$ и $C_6H_5Br$) [3], молекулы которых обладают равными $\varphi$ и $\mu$, подчиняются соотношению (5),

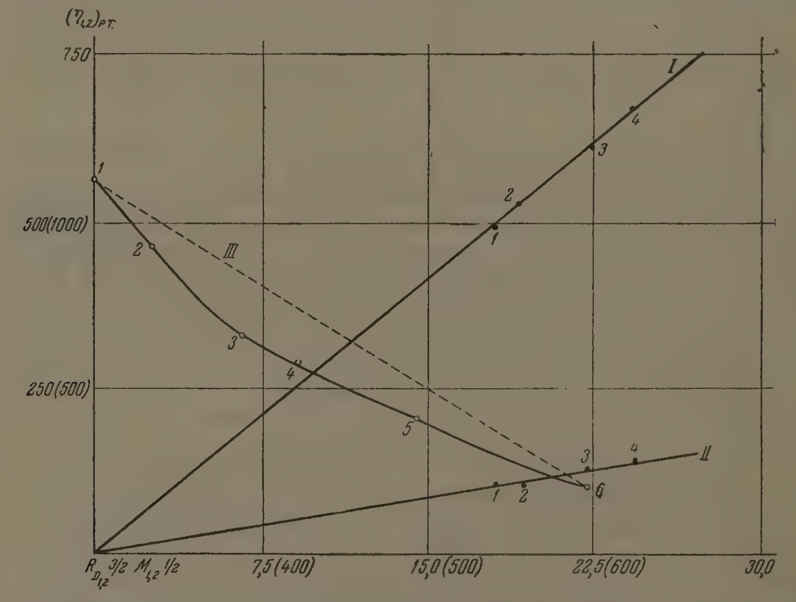



Рис. 1. Вязкость отдельных бинарных смесей I. $C_6H_5Cl - C_6H_5Br\eta \cdot 10^5$ при 64°C. II. $C_6H_5Cl - C_6H_5Br\eta \cdot 10^4$ при 12°C; $N_{C_6H_5Cl} = 1$—100; 2 — 79,8; 3—32,6; 4—0,0%. III. $C_2H_5OH - C_2H_5SH\eta \cdot 10^5$ при 25°C; $N_{C_2H_5SH} = 1$ — 0,00; 2 — 12,30; 3—32,54; 4 — 44,76; 5 — 68,05; 6 — 100,00%

а смеси членов того же изопериодического ряда ($C_6H_5COCH_3$ и $C_6H_5NO_2$) [2], молекулы которых отличаются главным образом $\mu$, приближенно (поскольку их молекулы несколько различаются и другими своими свойствами) соотношению (4) (рис. 2). В случае же смесей изологов, из которых

один компонент ассоциирован в смеси, а другой нет ($C_2H_5OH$ и $C_2H_5SH$) [4], наблюдается резкое отклонение от зависимости (5), а именно: падение, а не рост $\gamma_{1,2}$ с ростом $M_{1,2}^{1/2} \cdot R_{D1,2}^{3/2}$ и значительный прогиб (рис. 1). К смесям, удовлетворяющим (6), должны приближаться смеси метамерных эфиров, поскольку их молекулы обладают почти равными всеми свойствами. Действительно, измеренные значения $\gamma_{1,2}$, такого рода смеси: $CH_3COOC_2H_5$

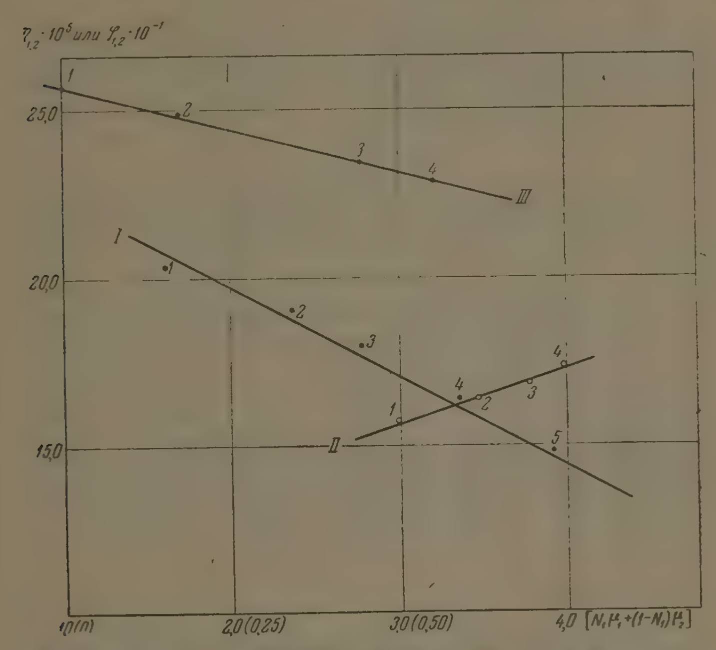



Рис. 2. Вязкость или текучесть бинарных смесей членов того же изопериодического ряда. I. $C_6H_5NO_2$ — $C_6H_5N(CH_3)_2$ ($\varphi_{77,5°C}$), $N_{C_6H_5N(CH_3)_2}$ = *1* — 0,00; *2* — 0,25; *3* — 0,50; *4* — 0,67; *5* — 1,00. II. $C_6H_5NO_2$ — $C_6H_5COCH_3$ ($\gamma_{25°C}$); $N_{C_6H_5COCH_3}$ = *1* — 0,00; *2* — 0,20; *3* — 0,50; *4* — 1,00. III. *о*-$C_6H_4(CH_3)_2$ — *n*-$C_6H_4(CH_3)_2$ ($\varphi_{64°C}$); $N_{n\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}$ = *1* — 0,00; *2* — 0,185; *3* — 0,68; *4* — 1,00

и $C_2H_5COOCH_3$ [2] почти неизменны. $\gamma_{1,2}/R_{D1,2}^{3/2}$ бинарных смесей бензола и членов того же ряда изологов изменяется (рис. 3) в согласии с (7), линейно с $M_{1,2}^{1/2}$. Этой же зависимости подчиняются (кроме $C_2H_5OH$) и смеси с членами того же гомологического ряда спиртов (рис. 4). В случае смесей с высшими членами ряда нормальных углеводородов (рис. 5), судя по литературным данным [5], $\gamma_{1,2}/M_{1,2}^{1/2}$ растет, по-видимому, пропорционально $R_{D1,2}^{2}$. В случае бинарных смесей с членами того же ряда изопериодических соединений $(\gamma_{1,2})_{P,T}$, в согласии с (8), почти линейно растет с $\mu_2$ (рис. 6 и 7). При этом const′, как и следовало ожидать, равно значению $(\gamma_{1,2})_{P,T}$, смеси с членом ряда, для которого $\mu_2 = 0$ (*n*-ксилола) [6]. Заметно отклоняются от линейной связи лишь смеси с OH- и COOH-содержащими членами данного ряда. $\gamma_{1,2} \cdot M_{1,2}^{1/2} R_{D1,2}^{3/2}$ бинарных смесей членов того же ряда замещенных, в согласии с (9), почти линейно изменяется с $\mu_2$ (рис. 8 и 9). При этом снова заметно отклоняются от прямой лишь смеси с OH- и $NH_2$-содержащими членами ряда.

Таблица 2

$10^5 (\eta_{1,2})_{P,T}$ бинарных смесей $C_6H_6$ (1) и $н$-$C_nH_{2n+2}OH$ (2)

| $N_2$ | $t$, °C | $n$ = 2 | 3 | 4 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | 25 | 597 | 622 | 655 | 791 | 863 | 937 |
| | 50 | 424 | 440 | — | 534 | 570 | 678 |
| 1,0 | 25 | 1204 | 1923 | 2546 | 5316 | 6883 | 8637 |
| | 50 | 710 | 1025 | — | 2375 | 2961 | 3549 |

Таблица 3

$10^5 \cdot (\eta_{1,2})_{P,T}$ бинарных смесей членов изопериодического ряда

| Компонент 1 | $N_2$ | $t$, °C | Компонент 2 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $[C_2H_5]_2O$ | $[C_2H_5]_2NH$ | $HCOOC_2H_5$ | $CH_3COOCH_3$ | $CH_3COC_2H_5$ | $н$-$C_4H_9OH$ | $C_2H_5COOH$ |
| $C_6H_6$ | 0,2 | 20 | 504 | 522 | 558 | — | 569 | 714 | 660 |
| | | 35 | — | 438 | 465 | — | 471 | 562 | 542 |
| | 0,5 | 20 | 371 | 411 | 482 | 480 | 487 | 1054 | 734 |
| | | 35 | — | 350 | 409 | 406 | 414 | 791 | 602 |
| $(CH_3)_2CO$ | 0,2 | 25 | 323 | 335 | 359 (!) | — | 355 | 782 | 443 |
| $CHCl_3$ | 0,2 | 25 | 565 | 604 | 594 | — | 619 | 684 | 669 |
| | 1,0 | 20 | 250 | 320 | 418 | 411 | 411 | 2916 | 1101 |
| | 1,0 | 25 | 240 | 303 | 397 | 389 | 389 | 2546 | 1016 |
| | 1,0 | 35 | — | 274 | 361 | 354 | 355 | 1974 | 894 |

Таблица 4

$(\eta_{1,2})_{P,T} \cdot 10^5$ бинарных смесей членов изопериодического ряда соединений и замещенных

| Компонент 1 | $N_2$ | $t$, °C | Компонент 2 : $C_6H_5$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $C_2H_5$ | $—OCH_3$ | $—CHO$ | $—CH_2OH$ | $—OH$ | $—OC_2H_5$ | $—NH_2$ | $N(CH_3)_2$ | $—CH_2Cl$ | $—COOC_2H_5$ | $—NO_2$ |
| $C_6H_6$ | 0,2 | 25 | 601 | 671 | 714 | 855 | 841 | 680 | 780 | 696 | 693 | 775 | 711 |
| | | 50 | 443 | 485 | 517 | 578 | 568 | 490 | 541 | 502 | 522 | 547 | 516 |
| | 0,5 | 25 | 607 | 782 | 928 | 1712 | 1711 | 823 | 1277 | 867 | 865 | 1105 | 968 |
| | | 50 | 453 | 559 | 665 | 1026 | 968 | 576 | 792 | 617 | 617 | 744 | 684 |
| $CH_3COCH_3$ | 0,2 | 25 | 393 | — | 457 | 532 | — | 445 | 515 | — | — | 508 | 492 |
| $CHCl_3$ | 0,2 | 25 | 622 | — | — | 843 | — | 698 | 764 | — | — | — | 778 |
| | 1,0 | 25 | 625 | 986 | 1411 | 5276 | — | 1104 | 3520 | 1232 | 1218 | 1860 | 1737 |
| | 1,0 | 50 | 474 | 690 | 978 | 2591 | 3199 | 732 | 1722 | 836 | 836 | 1151 | 1142 |

Из (2) следует, что для бинарных смесей нормальных жидкостей отклонение $\eta_{1,2}$ от аддитивного

$$(\Delta\eta_{1,2})_{P,T} = m_{1,2}^{1/2}\alpha_{1,2}^{3/2}[A_{1,2} + B_{1,2}\mu_{1,2}] -$$

$$- \{N_1 [m_1^{1/2}\alpha_1^{3/2}(A_1 + B_1\mu_1) + (1 - N_1)] [m_2^{1/2}\alpha_2^{3/2}(A_2 + B_2\mu_2)]\}. \qquad (10)$$

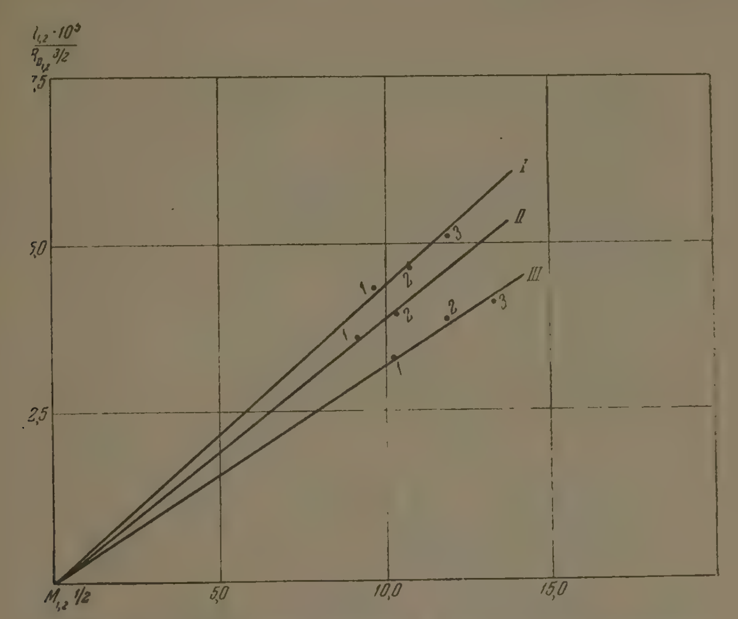



Рис. 3. $\eta_{1,2} \cdot 10^5 / R_{D_{1,2}}^{3/2}$ смесей бензола и членов того же ряда изологов. I. $C_6H_6 - C_6H_5Hal$ (25° C, $N_2 = 0{,}5$). II. $C_6H_6$ — $н$-$C_4H_9Hal$(25° C, $N_2 = 0{,}5$). III. $C_6H_6 - C_6H_6Hal$ (50° C, $N_2 = 0{,}8$) Hal — *1* — Cl, *2* — Br, *3* — J

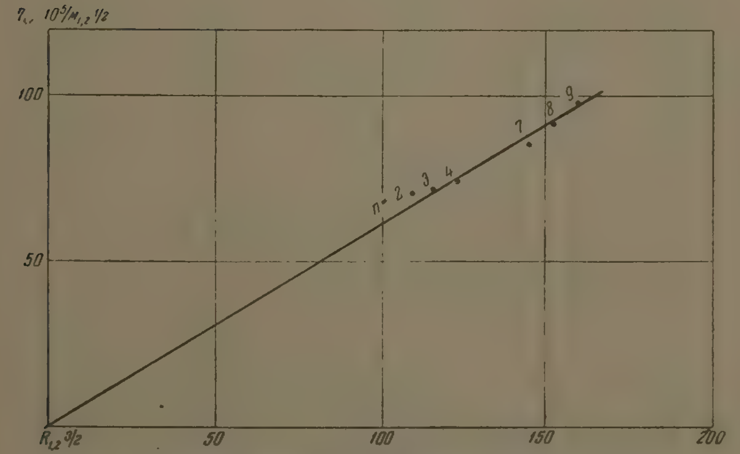



Рис. 4. $\eta_{1.2} \cdot 10^5 / M_{1.2}^{1/2}$ смесей $C_6H_6$ и членов гомологического ряда нормальных спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ (25°C, $N_2 = 0{,}2$)

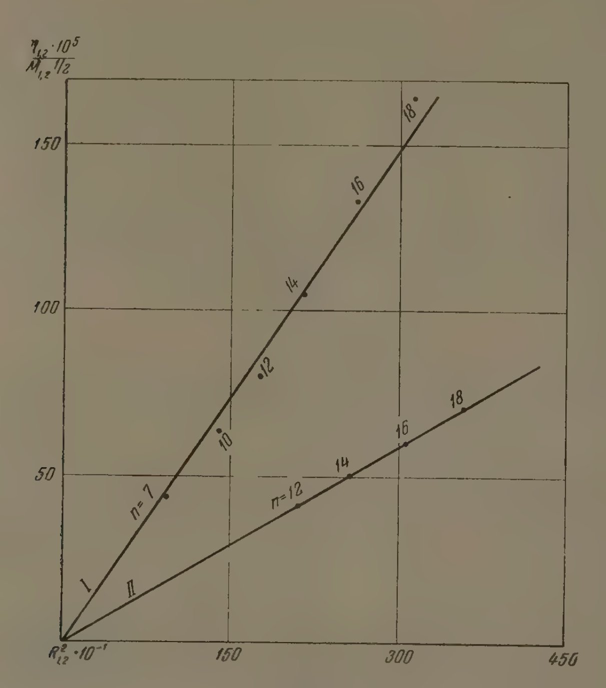



Рис. 5. $\eta_{1,2}\cdot 10^5 / M_{1,2}^{1/2}$ бинарных смесей членов гомологических рядов. I. $C_6H_6$ — н-$C_nH_{2n+2}$ (25° C, $N_2 = 0,5$). II. н-$C_7H_{16}$ — н-$C_nH_{2n+2}$ (335,8° K, $N_2 = 0,5$)

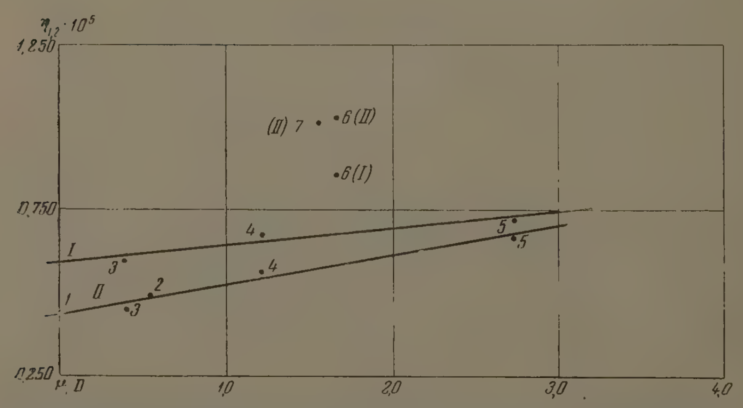



Рис. 6. Вязкость бинарных смесей бензола и членов того же изопериодического ряда. I. 25°C, $N_2 = 0,2$; II. 50°C, $N_2 = 0,5$ *1* — n-$C_6H_4(CH_3)_2$ *2* — o-$C_6H_4(CH_3)_2$, *3* — $C_6H_5C_2H_5$, *4* — $C_6H_5OCH_3$, *5* — $C_6H_5CHO$, *6* — $C_6H_5CH_2OH$, *7* — $C_6H_4(CH_3)OH$

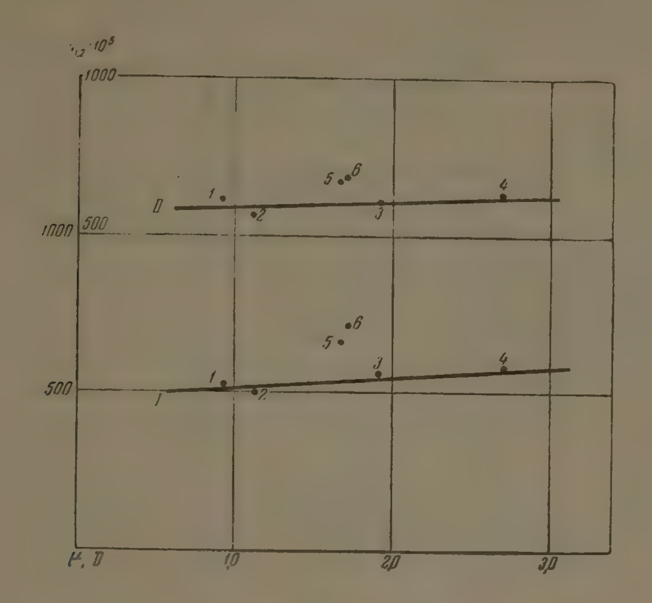



Рис. 7. Вязкость бинарных смесей с членами того же изопериодического ряда ($N_2$=0,2) I. $C_6H_6$-X(20°C). II. $CHCl_2$ X(25°C) X = *1* — $(C_2H_5)_2NH$, *2* — $(C_2H_5)_2O$, *3* — $HCOOC_2H_5$, *4* — $CH_3COC_2H_5$, *5* — *н*-$C_4H_9OH$, *6* — $C_2H_5COOH$

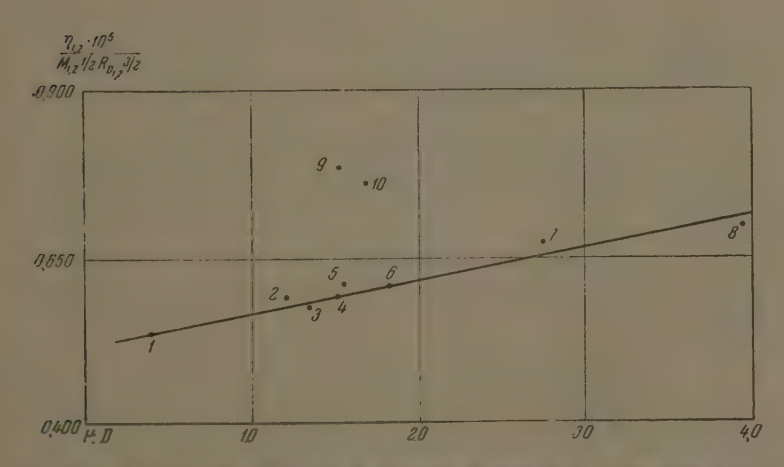



Рис. 8. $\eta_{1,2}\cdot 10^5/M_{1,2}^{1/2}R_{D_{1,2}}^{3/2}$ смесей ацетона и членов того же ряда замещенных состава $C_6H_5X$ (25° C, $N_2$ = 0,2) X = *1* — $C_2H_5$; *2* — $OC_2H_5$, *3* — I, *4* — Br, *5* — Cl, *6* — $COOC_2H_5$, *7* — CHO, *8* — $NO_2$, *9* — $NH_2$, *10* — $CH_2OH$

Отсюда для отдельных смесей

$$(\Delta\eta_{1,2})_{P,\,T,\,\Phi_1=\Phi_2,\,\mu_1=\mu_2,\,\alpha_1=\alpha_2} =$$

$$= \mathrm{const}\,\{[N_1 m_1 + (1-N_1)\,m_2]^{1/2} - [N_1 m_1^{1/2} + (1-N_1)\,m_2^{1/2}]\} \qquad (11)$$

$$(\Delta\eta_{1,2})_{P,\,T,\,\Phi_1=\Phi_2,\,\mu_1=\mu_2} = \mathrm{const}\,\{\alpha_{1,2}^{3/2} m_{1,2}^{1/2} - [N_1\alpha_1^{3/2} m_1^{1/2} + (1-N_1)\,\alpha_2^{3/2} m_2^{1/2}]\} \qquad (12)$$

$$(\Delta\eta_{1,2})_{P,\,T,\,\Phi_1=\Phi_2,\,\alpha_1=\alpha_2,\,m_1=m_2} = 0 \qquad (13)$$

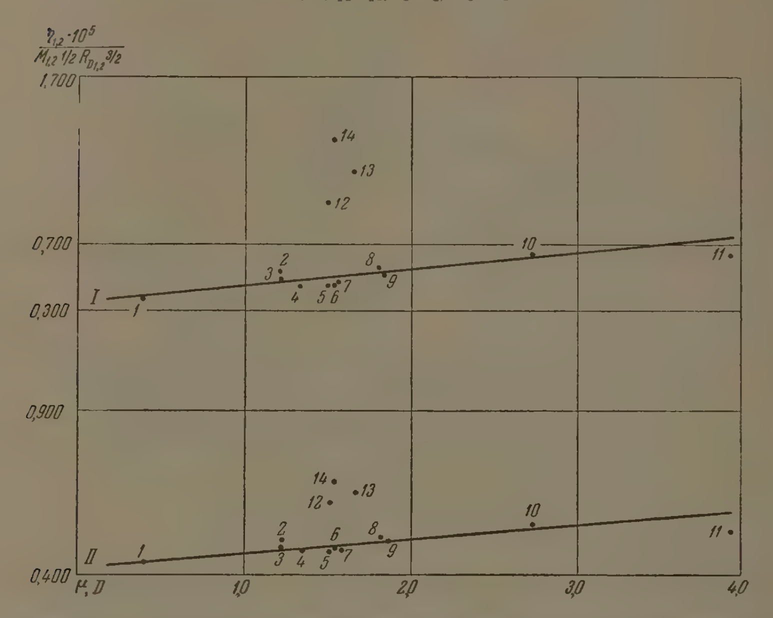



Рис. 9. $\eta_{1,2}\cdot 10^5/M_{1,2}^{0,5}R_{D_{1,2}}^{3/2}$ смесей бензола и членов того же ряда замещенных состава $C_6H_5X$ (25°C, *1* — $N_2 = 0{,}5$; *II* — $N_2 = 0{,}2$) X = *1* — $C_2H_5$, *2* — $OCH_3$, *3* — $OC_2H_5$, *4* — J, *5* — Br, *6* — Cl, *7* — $N(CH_3)_2$, *8* — $COOC_2H_5$, *9* — $CH_2Cl$, *10* — CHO, *11* — $NO_2$ *12* — $NH_2$, *13* — $CH_2OH$, *14* — OH

Для ряда бинарных смесей нормальных жидкостей с теми же компонентами 1 и $N_1$

$$(\Delta\eta_{1,2})_{P,\,T,\,1,\,N_1,\,\Phi_2,\,\alpha_2,\,m_2} = \mathrm{const}' \pm \mathrm{const}''\,\mu_2 \qquad (14)$$

$$(\Delta\eta_{1,2})_{P,\,T,\,1,\,N_1,\,\Phi_2,\,\mu_2} = -\mathrm{const}' + \mathrm{const}''\,[m_{1,2}^{1/2}\alpha_{1,2}^{3/2} - \mathrm{const}'''\,m_2^{1/2}\alpha_2^{3/2}]. \qquad (15)$$

Для смесей метамерных эфиров [2] в согласии с (13) $\Delta\eta$ почти равно нулю (отклонение от аддитивного менее 0,5%). У смесей изологов ($C_6H_5Cl$ и $C_6H_5Br$) $\Delta\eta$ составляет 1—1,5% в соответствии с незначительной разницей между $R_{D_{1,2}}^{3/2}M_{1,2}^{1/2}$ и $[N_1 R_{D_1}^{3/2} M_1^{1/2} + (1-N_1)\,R_{D_2}^{3/2} M_2^{1/2}]$. У смеси $C_2H_5OH$ и $C_2H_5SH$ $\Delta\eta$ аномально велико и не подчиняется (12) вообще.

В согласии с (14), $\Delta\eta_{1,2}$ смесей с членами того же изопериодического ряда изменяется, кроме OH-содержащих соединений, почти линейно с $\mu_2$ (рис. 10); у изученных смесей с членами того же ряда изологов или гомологов ($\Delta\eta_{1,2}$) уменьшается с ростом $R_{D_2}^{3/2}\,M_2^{1/2}$ (рис. 11).

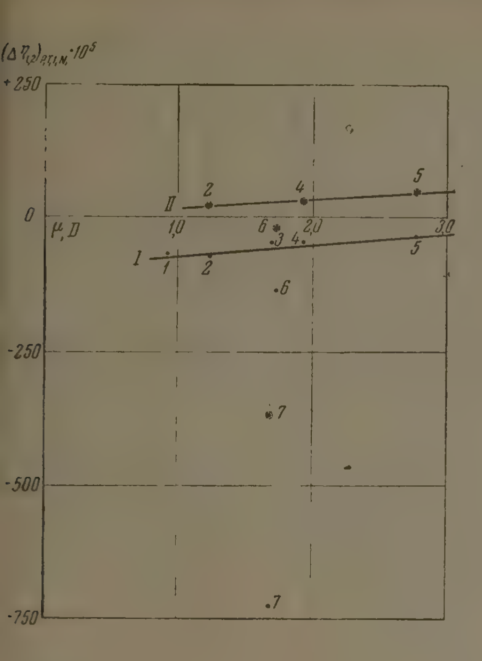



Рис. 10. $(\Delta\eta_{1,2})$ для рядов смесей с членами того же ряда изопериодических соединений *I* — $C_6H_6$-X (20°C, $N_2 = 0{,}5$). *II* — $CHCl_3$,X (25°C, $N_2 = 0{,}2$) X = *1* — $(C_2H_5)_2NH$, *2* — $(C_2H_5)_2O$, *3* — $CH_3COOCH_3$, *4* — $HCOOC_2H_5$, *5* — $CH_3COC_2H_5$, *6* — $C_2H_5COOH$, *7* — *н*-$C_4H_9OH$

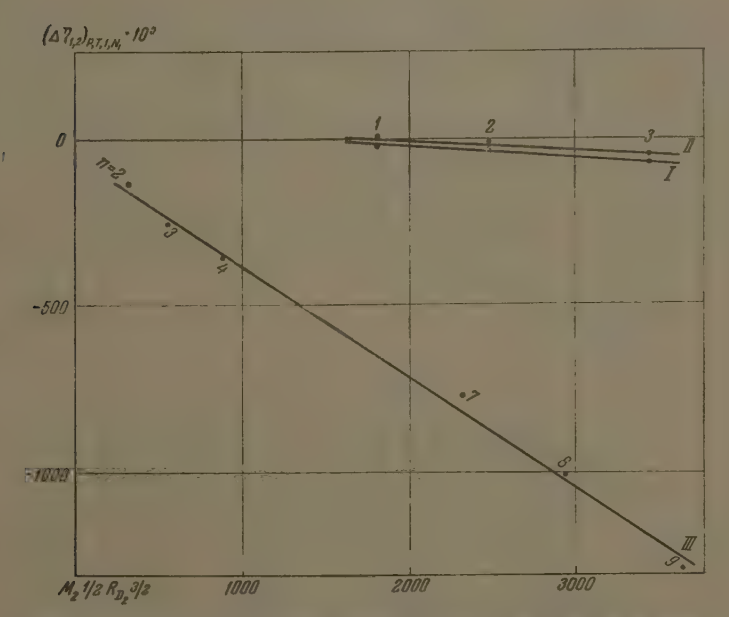



Рис. 11. $(\Delta\eta_{1,2})$ для бинарных смесей с членами того же изологического или гомологического рядов *I* — $C_6H_6$ — $C_6H_5X$ (25°C, $N_2 = 0{,}5$); *II* — $CHCl_3$ — $C_6H_5X$ (25°C, $N_2 = 0{,}2$); X = *1* — Cl, *2* — Br, *3* — J; *III* — $C_6H_6$ — *н*-$C_nH_{2n+1}$ OH (25°C, $N_2 = 0{,}2$)

Сравнение с $\Delta d_{1,2}$ ($d$ — плотность) изученных смесей [2] показывает, что сжатие системы при смешении часто сопровождается отрицательным значением $\Delta\eta_{1,2}$, что свидетельствует об ошибочности предположения о совпадении знака $\Delta\eta$ и $\Delta d$ [7]. Отрицательный знак $\Delta\eta$ объясняют распадением при смешении ассоциированных комплексов; однако падение $\eta_{1,2}$ сравнительно с аддитивным наблюдается только в меньшем размере и у многих смесей нормальных жидкостей; у смесей с компонентами, склонными к ассоциации, лишь абсолютное значение $\Delta\eta_{1,2}$ сравнительно велико.

Как отмечалось выше, склонные к образованию комплексов OH- и COOH-содержащие компоненты дают смеси, резко не подчиняющиеся установленным выше зависимостям для связи между $\eta_{1,2}$ и $\Delta\eta_{1,2}$, с одной стороны, и свойствами молекул, — с другой. Вызвано это, по-видимому, не иной только степенью взаимодействия их молекул [8], а наличием в смеси иных, чем учитываемые в указанных зависимостях, микрочастиц с иными свойствами. Очевидно, установленные зависимости могут служить критериями состава микрочастиц в смеси. Так, они свидетельствуют о том, что в изученных смесях жирные амины неассоциированы, а ароматические амины ассоциированы. Эти критерии позволят устранить путаницу, вызванную попытками судить о составе микрочастиц в смеси (растворе) по характеру изменения $\eta_{1,2}$ с $N_1$ или с $T$, приведшими к признанию ассоциации у бензола, бензальдегида и других нормальных тел [9] или, наоборот, к отрицанию роли ассоциации вообще и требованию ее замены значениями энергии связи между молекулами [10].

## ВЫВОДЫ

1. Измерены значения вязкости при разных концентрациях и температурах бинарных смесей, состоящих из бензола, хлороформа или ацетона в качестве компонента 1 и членов различных рядов соединений изологов, гомологов, изопериодических соединений, замещенных, а также смесей метамеров $CH_2COOC_2H_5$ и $C_2H_5COOCH_3$ и изопериодических соединений $C_6H_5COCH_3$ и $C_6H_5NO_2$.

2. Предложенные для $\eta_{1,2}$ и $\Delta\eta_{1,2}$ смесей нормальных жидкостей зависимости проверены на наших и некоторых литературных данных для $\eta_{1,2}$.

3. Установленные зависимости, отражающие суммарный эффект свойств молекул на вязкость смеси, могут служить критериями состава микрочастиц в смеси.

Политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
28.IV.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, 29, 983, 1162; 30, 396, 1956; 31, 377, 1957.
2. Е. М. Обухова, Молекулярные постоянные и некоторые физические свойства бинарных смесей, Диссертация, Б-ка ХПИ им. В. И. Ленина, 1956.
3. R. Kremann, N. Ehrlich, Mon., 35, 1365, 1914.
4. A. Dunstan, Journ. Chem. Soc., 85, 817, 1904.
5. D. Trevoy, H. Drikamer, Journ. Chem. Phys., 17, 582, 1949.
6. А. А. Мамедов и Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, 29, 1204, 1955.
7. D. McLeod, Trans. Farad. Soc., 19, 17, 1923.
8. J. Prigogine, V. Mathot, Journ. Chem. Phys., 20, 49, 1952; J. Barker, F. Smithe, Journ. Chem. Phys., 22, 375, 1954.
9. A. Dunstan, Zs. phys. Chem., 56, 370, 1906; A. Bramley, Journ. Chem. Soc., 109, 10, 1916.
10. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, 1947, стр. 133—134.

# THE MOLECULAR CONSTANTS AND THE MACRO-PHYSICAL PROPERTIES OF MIXTURES

## I. THE VISCOSITY OF LIQUID BINARY MIXTURES

***A. E. Lutskiĭ* and *E. M. Obukhova* (*Kharkov*)**

Summary

The viscosity of binary mixtures consisting of benzene, chloroform and acetone as omponent I and the members of various series of compounds (isologs, homologs, isoeriodic compounds, substituted compounds), as well as the metamers $CH_3COOC_2H_5$ and $_2H_5COOCH_3$ and the isoperiodic compounds $C_6H_5COCH_3$ and $C_6H_5NO_2$, as component II, as been measured at different concentrations and temperatures. The correlations proosed for the $\eta_{1,2}$ and $\eta_{1,2}$ of mixtures of normal liquids have been checked with our ad reported data on $\eta_{1,2}$. These correlations, reflecting the total effect of the molecuar properties on the viscosity may serve as criteria for the state of the molecules in ne mixture.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА РАЗРЯЖАЮЩИХСЯ АММИАЧНЫХ И ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА ПО РАЗНИЦЕ АНОДНОГО И КАТОДНОГО ПОТЕНЦИАЛОВ ПОЛУВОЛН НА ЦИНКОВОМ АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ*

*А. Г. Стромберг*

До недавнего времени не существовало экспериментального метода определения состава разряжающихся комплексов. Такой метод был предложен Геришером [1]. Он показал, что состав разряжающихся комплексов может быть найден из изучения зависимости тока обмена от концентрации комплексообразователя.

Используя метод переменного тока, Геришер показал [2], что разряжающиеся на цинковой амальгаме комплексы цинка имеют состав, отличающийся от состава преобладающего в растворе комплекса, определенного термодинамическим методом.

Нами показано [3, 4], что ток обмена может быть определен методом амальгамной полярографии по разнице анодного и катодного потенциалов полуволн. Используя метод амальгамной полярографии, мы показали [5], что разряжающиеся аммиачные комплексы цинка имеют состав $ZnNH_3^{2+}$ ($p_2 = 1{,}1$), тогда как в работе Геришера [2] методом переменного тока был найден состав разряжающегося комплекса $Zn(NH_3)_2^{2+}$ ($p_2 = 2{,}0$). Это расхождение мы объяснили различием в составе растворов в обеих работах.

Целью настоящей работы является определение состава разряжающихся аммиачных и оксалатных комплексов цинка методом амальгамной полярографии в растворах того же состава, что и в работе Геришера.

## ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ СОСТАВА РАЗРЯЖАЮЩИХСЯ КОМПЛЕКСОВ НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Рассмотрим амальгамный капельный электрод, погруженный в раствор, содержащий комплексные ионы металла и избыток комплексообразователя. При этом полагаем справедливыми те же упрощающие предположения, которые делались нами при выводе основного уравнения теории замедленного разряда — ионизации на амальгамном капельном электроде [3]. Кроме того, полагаем, что состав разряжающегося комплекса может отличаться от состава преобладающего в растворе комплекса, причем равновесие между этими комплексами устанавливается быстро.

Уравнение рассматриваемой нами электродной реакции в общем виде можно записать

$$MA_{p_2}^{(p_2y-z)-} + ze + (Hg) \rightleftarrows M(Hg) + p_2A^{y-}, \tag{1}$$

где M — металл; A — комплексообразователь; $p_2$ — состав разряжающегося комплекса; $z$ — положительный заряд иона металла; $y$ — отрицательный заряд комплексообразователя.

При равновесном потенциале скорости разряда и ионизации равны между собой и равны току обмена [6]. Отсюда для рассматриваемой электродной реакции

$$i_0 = k_1 c_2 e^{-\frac{\alpha}{b'}\varphi_p}, \tag{2}$$

$$i_0 = k_2 c_M c_A^{p_2} e^{\frac{\beta}{b'}\varphi_p}, \tag{3}$$

* В экспериментальной части работы принимала участие Л. В. Ершова.

где $k_1$ и $k_2$ — константы скорости процесса разряда и ионизации при потенциале $\varphi = 0$; $c_2$, $c_A$ и $c_M$ — концентрации в молях на литр соответственно разряжающихся комплексов и комплексообразователя в растворе и атомов металла в амальгаме; $\varphi_p$ — равновесный потенциал; $b' = RT / zF$; $\alpha$ и $\beta$ — коэффициенты разряда и ионизации ($\alpha + \beta = 1$); $i_0$ — ток обмена.

Константа равновесия $K_{1,2}$ между разряжающимися и преобладающими в растворе комплексами в соответствии с уравнением

$$MA_{p_1}^{(p_1 y - z)-} \rightleftarrows MA_{p_2}^{(p_2 y - z)-} + (p_1 - p_2)\, A^{y-} \tag{4}$$

определится из выражения (полагаем, для простоты, что коэффициенты активности остаются постоянными при разных концентрациях комплексообразователя)

$$K_{1,2} = \frac{c_2 c_A^{p_1 - p_2}}{c_1}, \tag{5}$$

где $c_1$ — концентрация преобладающих в растворе комплексов; $p_1$ — состав преобладающих в растворе комплексов.

Исключая из уравнений (2) и (3) величину $\varphi_p$ и подставляя значение $c_2$ из (5), получим

$$i_0 = K_{1,2}^{\beta} k_1^{\beta} k_2^{\alpha} c_1^{\beta} c_M^{\alpha} c_A^{p_2 - \beta p_1}. \tag{6}$$

Отсюда

$$\gamma_{i_0} = -\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_A}\right)_{c_1,\, c_M} = \beta p_1 - p_2. \tag{7}$$

Полагаем, что условие $c_1 = \text{const}$ выполняется при постоянной аналитической концентрации исследуемого металла в растворе несмотря на изменение концентрации комплексообразователя. Это условие будет, очевидно, выполняться тем лучше, чем больше концентрация преобладающего в растворе комплекса по сравнению с комплексами другого состава, находящимися с ним в равновесии.

Состав $p_1$ преобладающего в растворе комплекса может быть вычислен из известного выражения для равновесного потенциала по формуле

$$\gamma_{\varphi} = -\left(\frac{\partial \varphi_p}{\partial \lg c_A}\right)_{c_1,\, c_M} = b p_1 \tag{8}$$

($b = 2{,}3\, RT / zF$). Подставляя значение $p_1$ из (8) в (7), получим

$$p_2 = \frac{\beta}{b}\gamma_{\varphi} - \gamma_{i_0}. \tag{9}$$

Нами показано [3], что для тока обмена на амальгамном капельном электроде (при достаточной необратимости электродного процесса) имеется следующее соотношение:

$$\lg i_0 = \lg I_к^{\beta} I_а^{\alpha} - \frac{\alpha\beta}{b}\,\Delta\varphi_{1/2\,ак}, \tag{10}$$

где $\Delta\varphi_{1/2\,ак}$ — разница анодного и катодного потенциалов полуволн $I_к$ и $I_а$ — высота катодной и анодной волны, т. е. катодный и анодный предельные токи. Отсюда

$$\left(\frac{\partial \Delta\varphi_{1/2\,ак}}{\partial \lg c_A}\right)_{I_к,\, I_а} = \gamma_{\Delta} = -\frac{b}{\alpha\beta}\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_A}\right)_{I_к,\, I_а}. \tag{11}$$

Полагаем, что при постоянной аналитической концентрации металла в растворе высота катодной волны также остается постоянной при разных концентрациях комплексообразователя в растворе. Это условие обычно оправдывается на опыте, если только вязкость раствора не меняется очень сильно. Тогда из (7) и (11) получаем

$$\gamma_{i_0} = \frac{\alpha\beta}{b}\gamma_\Delta. \qquad (12)$$

Подставляя (12) в (9), получим окончательное выражение для вычисления состава ($p_2$) разряжающихся комплексов методом амальгамной полярографии

$$p_2 = \frac{\beta}{b}\gamma_\varphi - \frac{\alpha\beta}{\beta}\gamma_\Delta. \qquad (13)$$

Таким образом, для того чтобы определить методом амальгамной полярографии состав разряжающегося комплекса, нужно определить анодный и катодный потенциалы полуволн и равновесный потенциал амальгамного капельного электрода при разных концентрациях комплексообразования; построить графики в координатах

$$\Delta\varphi_{1/2\,\text{ак}} - \lg c_A \text{ и } \varphi_p - \lg c_A$$

(эти графики должны изображаться прямыми линиями в случае правильности сделанных предположений) и найти из графиков в соответствии с формулами (11) и (8) угловые коэффициенты $\gamma_\Delta$ и $\gamma_\varphi$ и, наконец, по формуле (13) наш и искомый состав $p_2$ разряжающегося комплекса.

## АППАРАТУРА И МЕТОДИКА РАБОТЫ

Электролизер с амальгамным капельным электродом для получения полярограммы с анодной и катодной волнами цинка изображен на рис. 1.

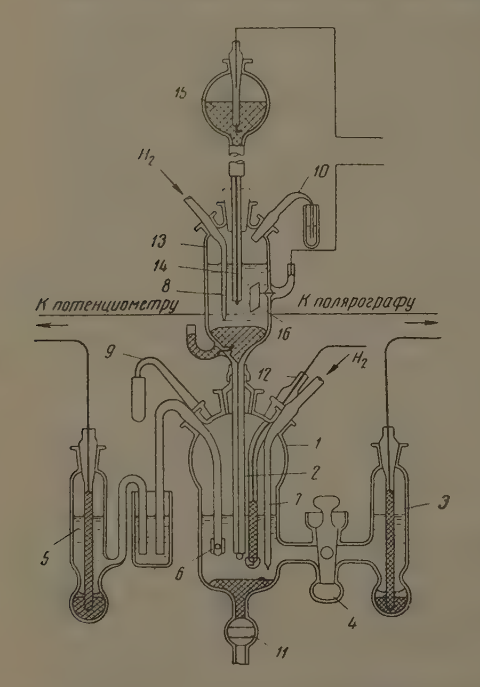



Рис. 1. Электролизер с амальгамным капельным электродом. *1* — нижний электролизер; *2* — капилляр амальгамного капельного электрода; *3* — поляризующий электрод (насыщенный каломельный электрод); *4* — кран; *5* — вспомогательный электрод (насыщенный каломельный электрод); *6* — сифон с пришлифованным цилиндром; *7* и *8* — трубки для продувания водорода через электролит; *9* и *10* — водные затворы для удаления водорода из электролизера; *11* — нижний кран для сливания амальгамы и смены электролита; *12* — ложечка для измерения равновесного потенциала неподвижной амальгамы; *13* — верхний электролизер; *14* — капилляр ртутного капельного электрода; *15* — верхний резервуар со ртутью; *16* — оцинкованный платиновый анод

Прибор состоит из двух частей: верхней и нижней. В верхнем электролизере *13* непрерывно приготовляется амальгама электролизом на ртутном капельном электроде *14* и собирается на дне верхнего электролизера.

В отличие от метода Токштейна [7] мы проводили электролитическое получение амальгамы цинка заданного состава при контролируемом потенциале в области предельного тока цинка с анодом из цинка (оцинкованная платина). Высота волны цинка, необходимая для получения амальгамы цинка требуемой концентрации, вычислялась на основе закона Фарадея по формуле $I = c\ 0{,}0705\ m$, где $m$ скорость вытекания ртути из капилляра (мг/сек). Если скорость вытекания ртути из верхнего капельного электрода 1I и амальгамы из нижнего капельного электрода 2 приблизительно одинаковы, то можно непрерывно проводить серию опытов в течение нескольких часов без заметного изменения уровня амальгамы в верхнем электролизере; при этом концентрация амальгамы сохраняет достаточно постоянное значение.

В нижнем электроде проводятся поляризационные измерения на амальгамном капельном электроде. Переменное внешнее напряжение задается с помощью визуального полярографа. Сила тока измеряется зеркальным гальванометром М=21/2; потенциал — при помощи потенциометра ППТВ-1. Растворенный кислород воздуха удаляется из растворов продуванием водорода.

Воспроизводимость результатов по потенциалам полуволн была достаточно хорошей; как правило, с точностью $\pm$ 0,001V при повторных опытах.

Равновесные потенциалы амальгам цинка измерялись на неподвижном амальгамном электроде, так как из-за наличия тока заряжения на амальгамном электроде (с помощью потенциометра) замеряется не равновесный, а стационарный потенциал [8]. Следует отметить, что на неподвижных разбавленных амальгамах цинка результаты измерения равновесных потенциалов получаются менее точными и воспроизводимыми по сравнению с измерениями потенциалов полуволн на капельном амальгамном электроде.

Все растворы готовились на бидистиллате. Исходные реактивы перекристаллизовывались (хлористый натрий, хлористый калий, оксалат калия) или перегонялись (аммиак). Исходный раствор хлористого цинка готовился из точной навески металлического цинка.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты опытов приведены на рис. 2—7 и в табл. 1—3.

Как видно из рисунков, анодные и катодные потенциалы полуволн цинка в обоих растворах с увеличением концентрации комплексообразователя (аммиака или оксалата калия) становятся более отрицательными, причем разница потенциалов анодного и катодного потенциалов полуволн

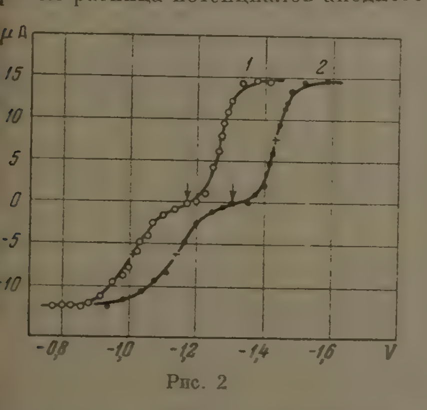



Рис. 2

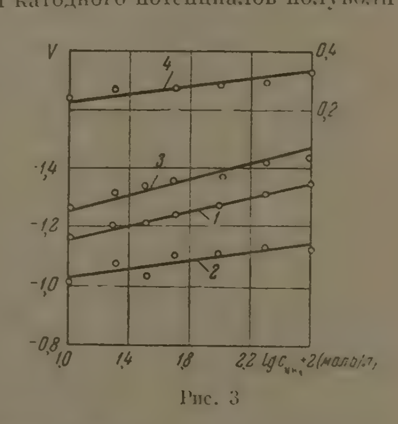



Рис. 3

Рис. 2. Поляризационные кривые цинка на цинковом ($10^{-3}$ г-атом/л) амальгамном капельном электроде в растворе состава $10^{-3}$ M $ZnCl_2$, 2,0 M NaCl, x M $NH_4OH$ и 0,01% желатины. 1 — 0,02 M $NH_4OH$; 2 — 2,0 M $NH_4OH$. Крестиками указаны потенциалы полуволн; стрелками — равновесные потенциалы относительно НКЭ)

Рис. 3. Зависимость от логарифма концентрации аммиака (моль/л) равновесного потенциала (кривая 1), анодного и катодного потенциалов полуволн и их разницы (кривые 2, 3 и 4) для цинка в аммиачном растворе на цинковом амальгамном капельном электроде. Состав раствора, см. рис. 2

увеличивается. Из рис. 3 и 6 видно, что зависимость анодного и катодного потенциалов полуволн, их разница и равновесный потенциал линейно зависят от логарифма концентрации обоих комплексообразователей в со-

ответствии с теоретическими соображениями, развитыми выше. Угловые коэффициенты прямых на этих рисунках в соответствии с формулами (11) и (8) равны $\gamma_\Delta$ и $\gamma_\varphi$ (табл. 1). Значения коэффициентов разряда и ионизации ($\alpha$ и $\beta$), приведенные в табл. 1 и необходимые для расчетов по формуле (13), вычислялись нами из относительного сдвига анодной и катодной волны по формуле (3)

Таблица 1

| Комплексы | | $\gamma_\Delta$ | $\gamma_\varphi$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\frac{\beta}{\alpha}\gamma_\varphi$ | $\frac{\alpha\beta}{b}\gamma_\Delta$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Аммиачные | | 0,032 | 0,11 | 0,60 | 0,40 | 1,47 | 0,24 |
| Оксалатные * | а | 0,22 | 0,093 | 0,31 | 0,69 | 2,14 | 1,54 |
| | б | 0,32 | 0,093 | 0,28 | 0,72 | 2,24 | 2,45 |

* *а* — при концентрации оксалата от 0,1 до 0,4 *M*, *б* — при концентрации оксалата от 0,02 до 0,1 *M*.

$$\alpha = \frac{\Delta\varphi_{^1/_2\,\text{а}}}{\Delta\varphi_{^1/_2\,\text{ак}}} \quad \text{и} \quad \beta = 1 - \alpha,$$

где $\Delta\varphi_{^1/_2\text{а}} = \varphi_{^1/_2\text{а}} - \varphi_{^1/_2\text{обр}}$; $\varphi_{^1/_2\text{обр}}$ — потенциал полуволны при обратимом электродном процессе. В условиях наших опытов мы имели [3]: $\varphi_{^1/_2\text{обр}} = \varphi_\text{р}$.

Результаты расчетов состава преобладающих в растворе $p_1$ и разряжающихся комплексов $p_2$ по формулам (8) и (13) на основании опытных данных, полученных методом амальгамной полярографии в нашей работе, приведены в табл. 2. В этой же таблице приведены результаты расчетов состава этих комплексов в растворах того же состава, произведенных в работе Геришера [2] на основании опытных данных, полученных методом переменного тока.

Таблица 2

| Комплексы | | $P_1$ по расчетам | | $P_2$ по расчетам | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | нашим | Геришера | нашим | Геришера |
| Аммиачные | | 3,7 | 3,1 | 1,2 | 1,95 |
| Оксалатные * | а | 3,1 | 3,05 | 0,6 | 1,03 |
| | б | 3,1 | (2) | —0,2 | (0) |

* См. сноску к табл. 1.

Из табл. 2 видно, что наши данные в общем согласуются с результатами работы Геришера, хотя имеются и некоторые расхождения. Для преобладающего в растворе аммиачного комплекса мы получили формулу $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ($p_1 = 3{,}7$), тогда как Геришер дает для этого комплекса не согласующуюся с литературными данными и сомнительную формулу $Zn(NH_3)_3^{2+}$ ($p_1 = 3{,}1$). Для разряжающегося аммиачного комплекса мы получили в согласии с предыдущей нашей работой [5] формулу $ZnNH_3^{2+}$ ($p_2 = 1{,}2$ и $1{,}1$), а Геришер — $Zn(NH_3)_2^{2+}$ ($p_2 = 1{,}95$).

Таким образом мы подтвердили полученный нами [5] ранее результат и показали, что расхождение с данными Геришера, по-видимому*, не связано с составом раствора.

* Следует отметить, что из статьи Геришера [2] не совсем ясно видно, присутствует ли в растворе наряду с аммиаком также едкий натр или нет.

В концентрированных оксалатных растворах формула преобладающего в растворе оксалатного комплекса цинка в согласии с данными Геришера получилась $Zn(C_2O_4)^{4-}_3$ ($p_1 = 3,1$ и 3,05), а формула разряжающегося комплекса (точнее молекулы) — $ZnC_2O_4$ ($p_2 = 0,6$ и 1,03). Значение $p_2$ меньше единицы ($p_2 = 0,6$) в наших опытах, возможно, указывает на то, что наряду с молекулами $ZnC_2O_4$ разряжаются также простые гидратированные ионы цинка $Zn^{2+}$ ($p_2 = 0$).

В разбавленных оксалатных растворах (менее 0,1 $M K_2C_2O_4$) Геришер дает для преобладающего в растворе комплекса формулу $Zn(C_2O_4)^{2-}_2$, хотя рассмотрение графиков, приведенных в его статье [2] в согласии с нашими опытными данными ($p_1 = 3,1$), не дает никаких указаний, по нашему мнению, на изменение состава преобладающего комплекса с разбавлением раствора.

При этом, по данным Геришера, на электроде разряжаются простые ионы цинка ($p_2 = 0$). Наши опытные данные согласуются с этим результатом работы Геришера. Впрочем, этот вывод из нашей работы нельзя считать очень надежным, так как отклонение от прямолинейности на рис. 6 могло произойти при малых концентрациях оксалата по другим причинам, например, из-за непостоянства концентрации иона оксалата вблизи поверхности электрода при малом избытке его в растворе.

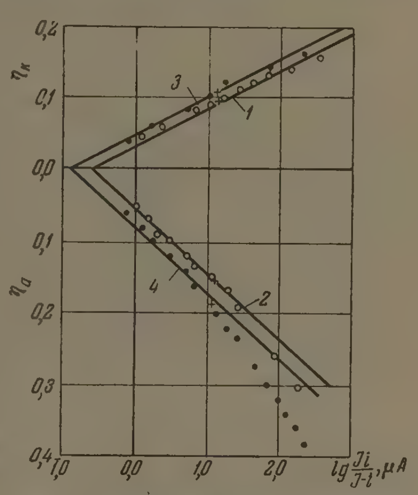



Рис. 4. Катодные и анодные поляризационные кривые цинка в аммиачном растворе на цинковом амальгамном капельном электроде в координатах $\eta - \lg \frac{J_i}{J-i}$. Кривые *1* и *2*—0,1 $M\,NH_4OH$, *3* и *4*—2,0 $M$ $NH_4OH$. Крестиками отмечены потенциалы полуволн

Таким образом, несмотря на некоторые небольшие расхождения, мы подтвердили общий вывод из работы Геришера, что разряжаются, как правило, комплексы более простого состава, чем преобладающие в растворе. Разряжаются, очевидно, комплексы, обладающие меньшей энергией активации процесса разряда. В случае аммиачных комплексов цинка, по нашему мнению, комплекс $ZnNH_3^{2+}$ (или $Zn(NH_3)_2^{2+}$) будет обладать меньшей энергией активации процесса разряда, по сравнению с комплексом $Zn(NH_3)_4^{2+}$, так как первый окружен меньшим числом аддендов и поэтому легче может подойти к поверхности электрода и получить электроны.

В случае оксалатных комплексов, кроме стерического фактора, имеет значение также отсутствие отрицательного заряда у разряжающихся молекул $ZnC_2O_4$, так как процесс разряда оксалатных комплексов цинка происходит при потенциалах отрицательнее потенциала нулевого заряда ртути.

В заключение отметим, что коэффициенты разряда и ионизации ($\alpha$ и $\beta$), вычисленные из сдвига волн по формуле (12), удовлетворительно согласуются с результатами расчетов в работе Геришера [2] (табл. 3). При этом природа комплекса оказывает существенное влияние на относительную величину этих коэффициентов, например, в аммиачном растворе цинка $\alpha = 0,60$, а в оксалатном — $\alpha = 0,31$.

Коэффициенты $\alpha$ и $\beta$ можно вычислить на основании теории замедленного разряда — ионизации [6] также и из наклона прямых в координатах $\eta - \lg J_i/J - i$ (рис. 4 и 7); $\eta = \pm (\varphi - \varphi_p)$—поляризация; $i$— ток при поляри-

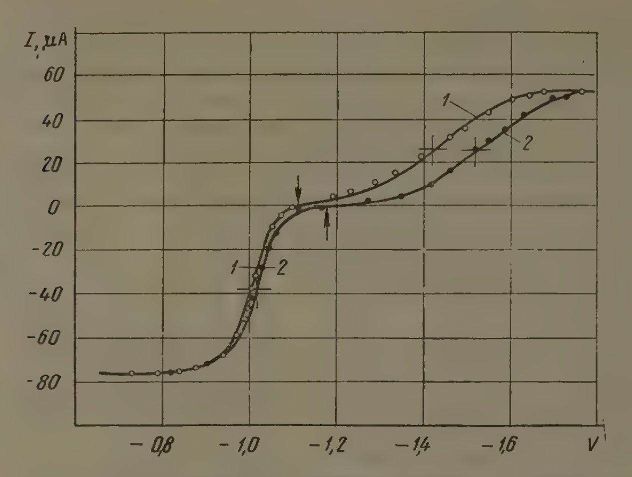



Рис. 5. Поляризационные кривые цинка на цинковом ($5{,}0 \cdot 10^{-3}$ *г-атом/л*) амальгамном капельном электроде в растворе состава $5 \cdot 10^{-3}$ *M* $ZnCl_2$; 2,0 *M* KCl, *x M* $K_2C_2O_4$ и 0,01% желатина. Кривая *1*—0,1 *M* $K_2C_2O_4$; кривая *2*—0,4 *M* $K_2C_2O_4$. Крестиками указаны потенциалы полуволн; стрелками — равновесные потенциалы

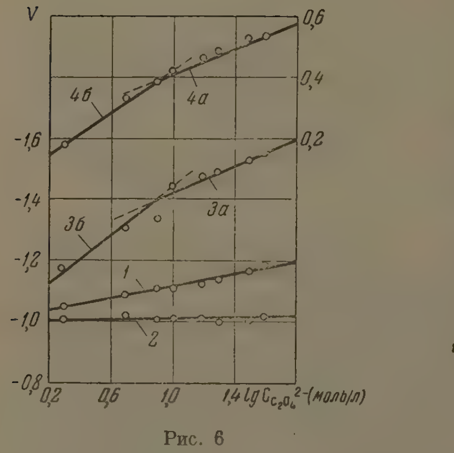



Рис. 6

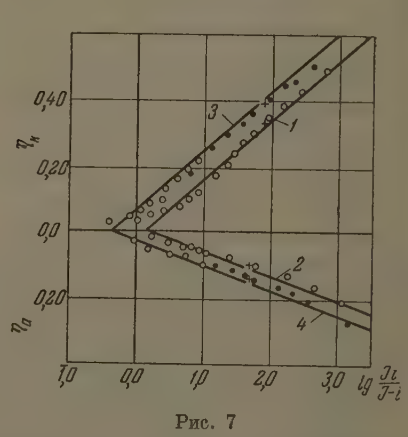



Рис. 7

Рис. 6. Зависимость от логарифма концентрации оксалата калия (*моль/л*) равновесного потенциала (кривая *1*), анодного и катодного потенциалов полуволн и их разницы (кривые *2*, *3* и *4*) для цинка в оксалатном растворе на цинковом амальгамном капельном электроде. *а* и *б* — соответствуют сноске к табл. 1. Состав раствора, см. рис. 5

Рис. 7. Катодные и анодные поляризационные кривые цинка в оксалатном растворе на цинковом амальгамном капельном электроде в координатах $\eta - \lg \frac{J_i}{J-i}$. Кривые *1* и *2*—0,1 *M* $K_2C_2O_4$; *3* и *4*—0,4 *M* $K_2C_2O_4$. Крестиками отмечены потенциалы полуволн

Таблица 3

| Комплексы | Коэффициенты | Наши данные | | Из опытов Геришера с переменным током |
|---|---|---|---|---|
| | | Из наклона волн | Из сдвига волн | |
| Аммиачные | $\alpha$ | 0,60 | 0,60 | 0,57 |
| | $\beta$ | 0,35 | 0,40* | 0,41 |
| | $\alpha+\beta$ | 0,95 | (1,00) | 0,98 |
| Оксалатные | $\alpha$ | 0,16 | 0,31 | 0,95 |
| | $\beta$ | 0,43 | 0,69* | 0,75 |
| | $\alpha+\beta$ | 0,59 | (1,00) | 1,00 |

* Вычислено из условия $\beta = 1 - \alpha$.

зации $\eta$; угловые коэффициенты анодной и катодной волны в этих координатах равны соответственно $в/\beta$ и $в/\alpha$ [3]. Как видно из табл. 3, в аммиачном растворе значения $\alpha$ и $\beta$, вычисленные из наклона волн (рис. 4), удовлетворительно согласуются с их значениями, найденными из сдвига волн, причем сумма их в соответствии с теорией близка к единице ($\alpha + \beta = 0,95$; табл. 3).

В случае оксалатных комплексов сумма коэффициентов $\alpha$ и $\beta$, найденных из наклона волн (рис. 7), оказывается меньше единицы ($\alpha + \beta = 0,59$; табл. 3). При этом интересно отметить, что отношение коэффициентов $\alpha$ и $\beta$, найденных из сдвига волн ($0,31/0,69 = 0,45$), приблизительно равно отношению коэффициентов, найденных из наклона волны ($0,16/0,48 = 0,37$).

Следует отметить, что условие $\alpha + \beta = 1$ должно выполняться в соответствии с требованиями термодинамики только при данном потенциале, а наклоны анодной и катодной волн мы измеряем при разных потенциалах. Поэтому, если $\alpha$ и $\beta$ меняются с потенциалом [6], то при разных потенциалах их сумма может и не равняться единице.

## ВЫВОДЫ

1. Усовершенствован метод Токштейна непрерывного приготовления амальгамы электролизом на ртутном капельном электроде.

2. На основе теории замедленного разряда — ионизации и теоретических соображений Геришера выведено выражение для вычисления состава разряжающихся комплексов по опытным данным зависимости разницы анодного и катодного потенциалов полуволн на амальгамном капельном электроде от концентрации комплексообразователя.

3. Показано, что состав разряжающихся аммиачных и оксалатных комплексов цинка, определенный методом амальгамной полярографии, отличается от состава преобладающих в растворе комплексов. Этот результат находится в согласии с опытными данными Геришера, полученными в растворах того же состава методом переменного тока.

Томский политехнический институт

Поступила 12.V.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., 202, 292, 1953.
2. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., 202, 304, 1953.
3. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 29, 409, 1955.
4. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 29, 2152, 1955.
5. А. Г. Стромберг и М. К. Иванцова, ДАН, 100, 303, 1955.
6. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
7. A. Tockstein, Coll. Czech. Chem. Comm., 16, 101, 1951.
8. А. Г. Стромберг и А. З. Брайнина, ДАН, 97, 863, 1954.

## DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF DISCHARGING AMMONIUM AND OXALATE COMPLEXES OF ZINC FROM THE ANODIC AND CATHODIC HALF WAVE POTENTIAL DIFFERENCES AT THE DROPPING ZINC AMALGAM ELECTRODE

***A. G. Stromberg*** *(Sverdlovsk)*

Summary

A new method — amalgam polarography — has been proposed for determining the composition of discharging complexes. A formula has been derived for calculating the composition of the discharging complex from the dependence of the difference between the anodic and cathodic half-wave potentials on the logarithm of the concentrations of the complex-forming compounds. A polarographic electrolyzer with dropping amalgam electrode has been designed, permitting preparation the amalgam of required composition by electrolysis on the dropping electrode continuously during the course of the experiment.

Experimental results have been obtained on the dependence of the equilibrium potential and the anodic and cathodic half-wave potentials for the corresponding zinc complexes at the dropping zinc amalgam electrode upon the complex-forming compound (ammonia or potassium oxalate). From these data the compositions of the predominant ammonium and oxalate complexes of zinc in the solution and of the complex discharging at the dropping zinc amalgam electrode have been calculated. In ammonium solutions the predominant complex has been shown to be of the composition $Zn(NH_3)_4^{2+}$ whereas the discharging one, $ZnNH_3^{2+}$. In oxalate solution (above 0.1 *M* $K_2C_2O_4$) $Zn(C_2O_4)_3^{4-}$ is predominant and $ZnC_2O_4$ discharges.

These data are in general in satisfactory agreement with the results of Gerischer who determined the compositions of the discharging zinc complexes in the same solutions using the alternating current method.

# ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОПЫТА НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВОЙ ИЛИ ПАРОВОЙ ФАЗЕ

## I. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ МЕТАНА, ЭТАНА И ПРОПАНА ЭЛЮЕНТНЫМ СПОСОБОМ НА СИЛИКАГЕЛЕ

*Д. А. Вяхирев и А. И. Брук**

Качество разделения веществ хроматографическим методом всецело зависит от правильного выбора параметров хроматографического опыта, под которыми мы подразумеваем температуру, природу газа-носителя, скорость потока газа через слой адсорбента, природу адсорбента, величину зерна адсорбента и другие. Основоположник хроматографии М. С. Цвет уделял большое внимание изучению влияния этих параметров на разделение хлорофилловых пигментов [1]. Расширение исследований в направлении изучения влияния параметров опыта на разделение веществ хроматографическим методом в различных его вариантах представляет научный и практический интерес. Между тем этот вопрос при современном уровне развития хроматографии изучен далеко не полно, особенно в хроматографии газов и паров. Имеется лишь незначительное число статей по газовой хроматографии, в которых показано влияние тех или иных параметров.

Дамколер и Тиле [2] изучали влияние скорости потока газа-носителя ($N_2$ или $H_2$), длины слоя адсорбента и разрежения за слоем адсорбента на разделение смесей метанол — этанол и бензол — циклогексан элюентным способом. В качестве адсорбента они применяли мелкозернистый материал, полученный путем измельчения до определенного размера пористых глиняных тарелок и пропитки этого материала глицерином.

Филипс [3] изучал влияние тех же параметров на вытеснительный анализ смеси пропана, бутана и бутилена на угле. Н. М. Туркельтауб [4] исследовал влияние на разделение метана и этана элюентным способом на увлажненном угле — состава бинарной смеси и суммарной концентрации, температуры и влажности адсорбента; в качестве газа-носителя применялся воздух. Кремер, Приор и Мюллер [5,6] исследовали влияние скорости потока газа-носителя ($H_2$), величины пробы исследуемого газа, температуры и зернения на время десорбции $CO_2$, $C_2H_2$ и $C_2H_4$ из колонки с силикагелем элюентным способом. Янак [7] изучал влияние тех же факторов на разделение различных газов на колонке с углем и силикагелем, пользуясь в качестве газа-носителя током $CO_2$.

Результаты, полученные цитированными авторами при работе с разными газами и адсорбентами, за некоторыми исключениями, хорошо согласуются между собой, что позволяет сделать некоторые предварительные обобщающие выводы о влиянии тех или иных параметров на разделение веществ в газовой фазе. Несмотря на это, ввиду крайне широкой области применения хроматографии и многочисленности ее вариантов, на наш взгляд, для более широких обобщений накопленный экспериментальный материал нуждается в существенном дополнении.

Настоящая статья посвящена вопросу о влиянии температуры на разделение метана, этана и пропана элюентным способом хроматографии в колонке с силикагелем.

Влияние температуры на процесс хроматографического разделения обусловлено влиянием температуры на адсорбцию разделяемых веществ, которое может быть выражено известным уравнением [8]

$$\Gamma = \frac{a}{c} = Ae^{Q_d / RT}, \tag{1}$$

* В выполнении экспериментальной части принимала участие Н. А. Дикарева.

где $\Gamma$ — коэффициент адсорбции; $a$ — равновесная адсорбция; $c$ — равновесная концентрация; $Q_d$ — дифференциальная теплота адсорбции; $T$ — абсолютная температура; $R$ — газовая постоянная; $A$ — некоторая постоянная, характеризующая адсорбционный объем.

Чтобы связать эту зависимость с хроматографией, воспользуемся известным уравнением Н. А. Шилова [9]

$$w = \frac{x}{t} = \frac{\alpha}{a/c}, \tag{2}$$

где $w$ — скорость движения зоны данного компонента разделяемой смеси вдоль слоя адсорбента; $x$ — длина слоя адсорбента в колонке; $t$ — время прохождения зоны данного компонента через слой адсорбента; $\alpha$ — линейная скорость потока газа-носителя (в нашем случае скорость потока воздуха); $\Gamma = a/c$ — коэффициент адсорбции (угловой коэффициент изотермы адсорбции в области концентраций, близких к нулю).

Так как объемная скорость $\alpha' = \alpha S$, где $S$ — поперечное сечение слоя адсорбента, то объем пропущенного газа-носителя через колонку до момента выхода компонента из колонки $V = \alpha St$, а $\alpha t = V/S$. Подставив последнюю величину в выражение для $\Gamma = a/c = \alpha t/x$, найденное из уравнения (2), получим

$$\Gamma = \frac{V}{Sx} = \frac{V}{V_a}, \tag{3}$$

где $V_a$ — объем адсорбента в колонке.

Очевидно, величина $V$ тождественна величине так называемого удерживаемого объема, а $\Gamma$ — величине удельного удерживаемого объема в фронтальном и в вытеснительном способах хроматографии [10]. В элюентном способе приходится иметь дело с адсорбированной полосой, имеющей определенную ширину. Поэтому небезразлично, как измерять $V$: до появления максимума на выходной кривой ($V_m$) или до момента окончания десорбции, т. е. до достижения нулевой концентрации ($V_0$). $V_m \approx V_0$ лишь при условии, что ширина полосы очень мала, т. е. при очень малой величине адсорбированного количества. Когда же это количество значительно, то $V_m < V_0$. В соответствии с этим можно написать

$$\Gamma_m = \frac{V_m}{V_a}, \tag{3а}$$

$$\Gamma_0 = \frac{V_0}{V_a}. \tag{3б}$$

Если измерять время до появления максимальной концентрации и до полной десорбции данного компонента $t_m$ и $t_0$ при постоянной скорости потока $\alpha'$, то

$$\Gamma_m = \alpha' \frac{t_m}{V_a}, \tag{3в}$$

$$\Gamma_0 = \alpha' \frac{t_0}{V_a}. \tag{3г}$$

Подставляя значения величин $\Gamma_m$ и $\Gamma_0$ из (3а)—(3г) в уравнение (1) и произведя необходимые преобразования и логарифмирование, получим

$$\lg V_m = \frac{Q_m}{2{,}3\,RT} + \lg B_1; \quad B_1 = A_m V_a; \tag{4}$$

$$\lg V_0 = \frac{Q_0}{2{,}3\,RT} + \lg B_2; \quad B_2 = A_0 V_a; \tag{4а}$$

$$\lg t_m = \frac{Q_m}{2{,}3\,RT} + \lg B_3; \quad B_3 = \frac{B_1}{\alpha'}, \tag{4б}$$

$$\lg t_0 = \frac{Q_0}{2{,}3\,RT} + \lg B_4; \quad B_4 = \frac{B_2}{\alpha'} \tag{4в}$$

Из уравнений (4), (4а), (4б) и (4в) следует, что при увеличении температуры пики на выходной кривой, соответствующие отдельным компонентам разделяемой смеси, должны смещаться в сторону начала координат, причем количественной мерой этого смещения является уменьшение величин логарифмов $V_m$, $V_0$, $t_m$ и $t_0$ при прочих постоянных параметрах. Однако в силу того, что теплоты адсорбции у отдельных компонентов смеси, например выбранной нами смеси метана, этана и пропана, отличаются между собой, то очевидно, что это смещение пиков при изменении температуры должно возрастать с теплотой адсорбции. Это легко показать, продифференцировав уравнение (4)

$$-\frac{d \lg V_m}{dT} = \frac{Q_m}{2{,}3\,RT^2}. \qquad (5)$$

Аналогичный результат получится при дифференцировании уравнений (4а)—(4в).

Уравнения (4)—(4в) применимы для графического расчета теплоты адсорбции путем нанесения на график логарифмов $V_m$, $V_0$, $t_m$ и $t_0$ относительно $1/T$.

Так путем графического построения уравнения (4б) Кремер и Приор [5] вычислили теплоты адсорбции $Co_2$ и $C_2H_4$ на силикагеле в водороде — газе-носителе. Янак [7], основываясь на работах названных авторов, вывел и экспериментально подтвердил уравнение (4) для случаев элюирования током $CO_2$, из колонки с активированным углем гелия, водорода, азота, метана, этилена в интервале температур 20—85°. Однако Янак почему-то не воспользовался полученными графиками для расчета теплот адсорбции. Литтлвуд [11] показал, что уравнение (4б) хорошо выполняется на опыте в газовой распределительной хроматографии для паров спиртов, сложных эфиров и ароматических углеводородов, причем величина $Q_m$ в данном случае представляет собой теплоту испарения.

Уравнения (4а) и (4в) экспериментально не проверялись. Между тем они, на наш взгляд, более правильно отражают реальную зависимость удерживаемого объема или удерживаемого времени от температуры и теплоты адсорбции, так как величины $V_0$ и $t_0$ соответствуют концентрациям, близким к нулю, и не должны зависеть от адсорбированного количества данного вещества в колонке. Величины $V_m$ и $t_m$ зависят от адсорбированного количества, поскольку с увеличением последнего изотерма адсорбции для большинства веществ становится криволинейной, и уравнение (1), на основе которого выведены уравнения (4) и (4б), становится неточным. По той же причине нам кажется более правильным вычислять коэффициент адсорбции при значительных адсорбированных количествах по формулам (3б) и (3г), чем по формулам (3а) и (3в).

Целью настоящей работы является теоретическое истолкование наблюдавшегося на опыте неравномерного смещения пиков метана, этана и пропана при измерении температуры на одну и ту же величину, а также экспериментальная проверка уравнений (4) и (4а) и вычисление теплот адсорбции по графикам этих уравнений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методика

Опыты проводились на установке, изображенной на рис. 1, при различных температурах слоя адсорбента в хроматографической колонке. При помощи этой установки получались выходные кривые, по которым можно было судить о влиянии температуры на ход процесса разделения. Газ-носитель (воздух) из воздуходувки после предварительной очистки и осушки в угольном противогазе *2* и трубке *3* с $CaCl_2$ и натронной известью поступал, разветвляясь на два потока, в реометры *6* и *7*. По выходе из реометра *7* воздух поступал через хлоркальцевую трубку в адсорбционную колонку *10* и затем в одну пару камер электрического газоанализатора по теплопроводности *11*.

Другая часть воздуха из реометра *6* поступала с той же скоростью непосредственно во вторую пару сравнительных камер электрического газоанализатора. В качестве последнего применялся отечественный прибор ГЭУК-21, причем в блоке газоприемника для пропускания газа-носителя через сравнительные камеры были сделаны дополнительные каналы. Продувку системы воздухом заканчивали тогда, когда устанавливалось постоянство нулевой точки гальванометра, присоединенного к газоанализатору. Затем из газовой бюретки *8* вводили определенный объем исследуемого газа и поворотом крана бюретки через колонку вновь пропускали ток воздуха с той же скоростью. С этого момента начиналось проявление адсорбционной колонки, т. е. перемещение адсорбированных веществ вдоль слоя адсорбента и их разделение. Концентрация последних во время их десорбции фиксировалась через каждые 15—60 сек. по отклонению стрелки гальванометра(типа φ, чувствительностью $1 \cdot 10^{-6}$ А). По показаниям гальванометра строили выходные кривые, откладывая деления шкалы φ по оси ординат, а объем пропущенного воздуха *V мл* по оси абсцисс.

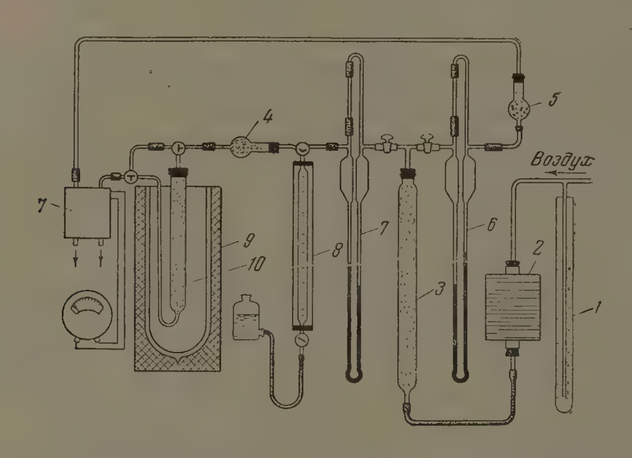



Рис. 1. Схема установки *1* — маностат; *2* — противогаз; *3* — трубка с хлористым кальцием и натронной известью; *4* и *5* — трубки с хлористым кальцием; *6* и *7* — реометры; *8*—газовая бюретка; *9* — сосуд Дьюара; *10* — адсорбционная колонка; *11* — газоанализатор по теплопроводности ГЭУК-21

Опыты проводились при — 10, —5, 0, + 5,+10, +15, +20 и +25°С. Для поддерживания указанных температур в адсорбенте адсорбционная колонка помещалась в сосуд Дьюара емкостью 10 *л*, заполненный водой или льдом с солью. В сосуде создавалась нужная постоянная температура, причем терморегулятор не потребовался, так как температура в течение опыта колебалась в пределах не более ± 0,5°. Температура адсорбента измерялась сдвоенной медь-константановой термопарой, введенной в адсорбент (на рис. 1 не показано).

Необходимые для исследования углеводороды: метан, этан и пропан были получены магнийорганическим синтезом и очищались от примесей химическим и хроматографическим путем. Процентное содержание углеводородов в синтезированных газах после их очистки от примесей определялось объемно-хроматографическим методом и методом сжигания [12]. Результаты анализа были следующими: метана 70,4%, воздуха 29,5%; этана 94,5%, воздуха 5,3%; пропана 93,79%, воздуха 6,2%. Смесь газов определенного состава готовилась в газометре. Опыты проводились при следующих постоянных параметрах: адсорбент — силикагель марки ШСК с размером зерен 0,2—0,4 *мм*, просушенный в термостате при 240° до постоянного веса; скорость потока воздуха $\alpha = 100$ *мл/мин*; внутреннее поперечное сечение колонки $S = 3{,}31$ *см*$^3$; длина слоя адсорбента $x = 35$ *см*; проба исследуемой газовой смеси $q = 50$ *мл*. Состав смеси: метана 3,5%, этана 14,0%, пропана 75%, воздуха 7,5%. В тех опытах, которые проводились с индивидуальными углеводородами, в колонку вводили их в таком количестве, которое приблизительно соответствовало составу указанной смеси как по абсолютному содержанию в пробе, так и по соотношению между ними.

Результаты опытов представлены в виде выходных кривых на рис. 2 и 3. По этим кривым определялись величины $V_m$ и $V_0$ при различных температурах.

Чтобы не загромождать рис. 2 и 3, на них нанесены не все восемь кривых, а только несколько, что, однако, вполне достаточно, чтобы наглядно показать явление неравномерного смещения пиков.

Как показано на рис. 2, каждая выходная кривая, полученная при определенной температуре, состоит из трех пиков: первый соответствует

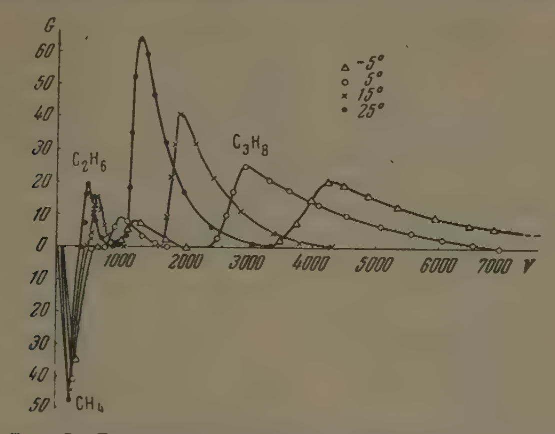



Рис. 2. Выходные элюэнтные кривые смеси метана, этана и пропана. Состав смеси: метана 3,5%, этана 14,0%, пропана 75,0%, воздуха 7,5%

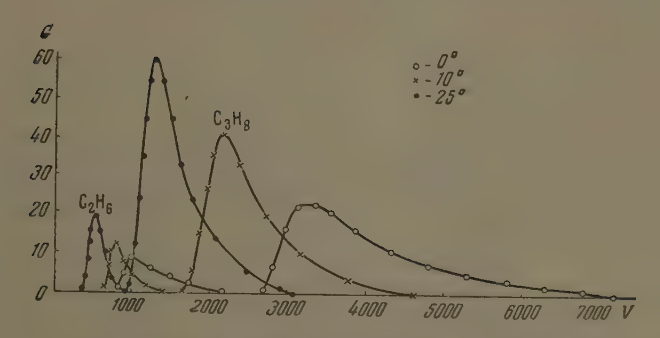



Рис. 3. Выходные элюэнтные кривые этана и пропана, порознь введенных в адсорбционную колонку в количествах: этана 7 *мл*, пропана 37,7 *мл* (считая на 100% — газы)

метану, второй — этану, и третий — пропану (считая от начала координат). При этом пик метана направлен своим острием вниз, так как метан обладает отрицательной теплопроводностью по отношению к пропану в среде воздуха или азота. На рис. 3 каждая выходная кривая состоит из двух пиков: этана и пропана.

Наличие промежутков между основаниями пиков свидетельствует о хорошем качестве разделения при более низких температурах, и, наоборот, уменьшение промежутков или их исчезновение указывают на ухудшение условий для разделения при повышении температуры. Это явление обусловлено изменением адсоробции при повышении температуры. Кроме того, рассматривая две соседние выходные кривые, полученные при двух температурах, можно заметить неравномерное смещение пиков, причем оно резко возрастает от метана к пропану. Величина этого смещения для каждого компонента легко может быть найдена из урав-

нения (5) или из аналогичного уравнения, полученного дифференцированием (4а)—(4в). Очевидно, что

$$-\frac{dV_0}{V_0}=\frac{Q}{R}\frac{dT}{T^2} \text{ или } -\frac{\Delta V_0}{V_0}=\frac{Q}{R}\frac{\Delta T}{T^2}; \quad (8)$$

$$-\frac{dV_m}{V_m}=\frac{Q}{R}\frac{dT}{T^2} \text{ или } -\frac{\Delta V_m}{V_m}=\frac{Q}{R}\frac{\Delta T}{T^2}. \quad (9)$$

Отсюда следует, что относительное изменение удерживаемого объема при постоянном отношении изменения температуры ($\Delta T$) к квадрату первоначальной температуры ($T$) прямо пропорционально теплоте адсорбции.

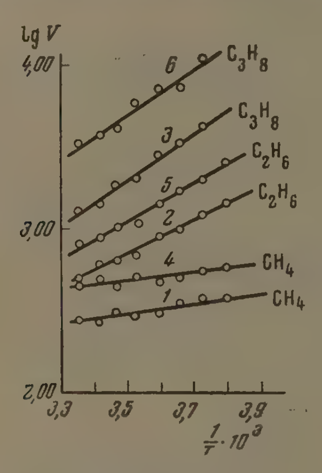



Рис. 4. График уравнений (4) и (4а) для случая элюирования смеси метана, этана и пропана *1*, *2*, *3* — уравнение (4); *4*, *5*, *6* — уравнение (4а)

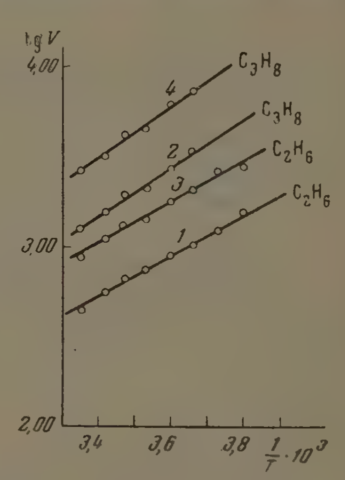



Рис. 5. График уравнений (4) и (4 а) для случая элюирования этана и пропана порознь. *1* и *2* — уравнение (4); *3* и *4* — уравнение (4а)

С другой стороны, для данного вещества оно пропорционально отношению $\Delta T/T^2$ (при постоянном $Q$).

Таким образом, наблюдаемое на опыте явление неравномерного смещения пиков выходных кривых при изменении температуры на одну и ту же величину, вполне обосновывается теоретически и количественно может быть выражено уравнениями (5), (8) и (9). Практическим следствием из этого являются наблюдаемое на опыте сближение пиков и связанное с этим ухудшение условий для разделения при повышении температуры.

Таблица 1

**Величины угловых коэффициентов $\gamma_0$ и $\gamma_m$ и теплот адсорбции $Q_0$ и $Q_m$, вычисленные из графиков рис. 4 для случая элюентного анализа смеси метана, этана и пропана**

| Компонент смеси | $\gamma_0$ | $\gamma_m$ | $Q_0$, *кал/моль* | $Q_m$, *кал/моль* |
|---|---|---|---|---|
| Метан | 270 | 300 | 1231 | 1268 |
| Этан | 1020 | 1150 | 4651 | 5242 |
| Пропан | 1370 | 1400 | 6247 | 6384 |

Таблица 2

**Величины угловых коэффициентов $\gamma_0$ и $\gamma_m$ и теплот адсорбции $Q_0$ и $Q_m$, вычисленные из графиков рис. 5 для случая элюентного анализа отдельных компонентов**

| Компонент | $\gamma_0$ | $\gamma_m$ | $Q_0$ кал/моль | $Q_m$ кал/моль |
|---|---|---|---|---|
| Этан | 1120 | 1090 | 5107 | 4970 |
| Пропан | 1400 | 1350 | 6384 | 6156 |

Результаты опытной проверки уравнений (4) и (4а) представлены на рис. 4 и 5 и свидетельствуют об удовлетворительной выполнимости этих уравнений. Небольшой разброс точек, по-видимому, объясняется погрешностями эксперимента и не имеет принципиального значения.

Расчет теплот адсорбции производился на основе графических измерений угловых коэффициентов прямых $\gamma_0$ и $\gamma_m$ по формулам

$$\gamma_0 = \frac{\Delta \lg V_0}{\Delta (1/T)} = \frac{Q_0}{2{,}3\,R}; \qquad Q_0 = 2{,}3 \cdot 1{,}98\,\gamma_0; \tag{10}$$

$$\gamma_m = \frac{\Delta \lg V_m}{\Delta (1/T)} = \frac{Q_m}{2{,}3\,R}; \qquad Q_m = 2{,}3 \cdot 1{,}98\,\gamma_m. \tag{11}$$

Результаты расчета представлены в табл. 1 и 2. Как показывают данные этих таблиц, результаты графического расчета теплот адсорбции по уравнению (4а) и по уравнению (4) на основе элюентного анализа смеси незначительно отличаются между собой, за исключением данных, относящихся к этану, что по-видимому, объясняется погрешностями эксперимента.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние температуры в интервалах от —10 до + 25° С на разделение смеси метана, этана и пропана на силикагеле элюентным хроматографическим способом.

2. Показано, что при повышении температуры на одну и ту же величину смещение пиков на выходной кривой к началу координат различно и убывает от пропана к метану. Дано теоретическое обоснование данному явлению.

3. Изучена зависимость удерживаемого объема от температуры для метана, этана и пропана при элюировании смеси и индивидуальных компонентов из колонки с силикагелем током воздуха. На основе полученных данных рассчитаны теплоты адсорбции этих веществ.

Государственный университет
им. Н. И. Лобачевского
Горький

Поступила
1.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ (избранные работы), Изд-во АН СССР, 1946.
2. D. Damkohler u. Thyle, Die Chemie, 56, 353, 1943.
3. C. S. G. Phylips, Discuss. Farad. Soc., № 7, 241, 1949.
4. Н. М. Туркельтауб, Журн. анал. химии, 5, 200, 1950.
5. E. Cremer u. F. Prior, Z.f. Elektrochem., 55, 66, 1951.
6. E. Cremer u. R. Müller, Z.f. Elektrochem., 55, 217, 1951.
7. J. Janak, Chem. Listy, 47, 817, 1953.
8. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Гостехиздат, Москва, 1932, стр. 49.
9. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь и С. А. Воскресенский, ЖРФ-ХО, 51, 1107, 1929.
10. С. Классон, Адсорбционный анализ смесей, ИИЛ, Москва, 1950.
11. A. B. Littelwood, C. S. G. Phylips, A. D. T. Prrice, Journ. chem. Soc., 1480, 1955.
12. Д. А. Вяхирев, А. И. Брук и С. А. Гуглина, Заводск. лабор., 20, 803, 1954.

## THE EFFECT OF THE EXPERIMENTAL CONDITIONS ON THE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF SUBSTANCES IN THE GASEOUS OR VAPOR PHASES

***D. A. Vyakhirev*** and ***A. I. Bruk*** *(Gorky)*

Summary

The effect of temperature on the separation of mixtures of methane, ethane and propane on silicagel by the elution chromatography method has been studied over the range —10 to + 25°C. It has been shown that for a given increase in temperature the shifts of the peaks in the elution curve to the origin of the coordinates are different, falling off from propane to methane. A theoretical interpretation of this effect has been given.

The dependence of the retention volume on the temperature has been studied in the case of methane, ethane and propane on eluting with air both the mixtures and the individual components from a silicagel column. From the results obtained the heats of absorption of these compounds have been calculated.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ, АДСОРБЦИОННЫМИ И СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ ОКИСИ ЦИНКА*

## I. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ZnO ПРИ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА

*И. А. Мясников*

Известно, что электрические адсорбционные и каталитические свойства окисных полупроводниковых веществ существенно изменяются в зависимости от концентрации примесей, присутствующих в них в виде посторонних или собственных (нерегулярных) атомов. Такое глубокое изменение в свойствах полупроводников находится в тесной связи с изменением их электронной структуры, вызванное присутствием примесей донорного или акцепторного характера.

Детальное изучение взаимосвязи электронного состояния полупроводников с их адсорбционными и каталитическими свойствами, исследование влияния излучения на эти свойства позволяют глубже проникнуть в механизм активированной адсорбции, катализа и процессов превращения полупроводниками энергии излучения в химическую энергию.

С целью установления регулярной связи адсорбционных и каталитических свойств полупроводниковых катализаторов с их электрическими свойствами нами была исследована электропроводность тонких пленок ZnO на прямом и переменном токах в вакууме, в атмосфере кислорода и в условиях реакции дегидрирования и окисления изопропилового спирта на окиси цинка.

Самоактивированная окись цинка нами была выбрана потому, что она представляет собой, с одной стороны,— типичный электронный полупроводник, электрические и фотоэлектрические свойства которого достаточно хорошо изучены; с другой стороны,— активный окисный катализатор для многих химических процессов.

## СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ С АДСОРБЦИЕЙ ** КИСЛОРОДА НА ОКИСИ ЦИНКА

Адсорбированный на окиси цинка кислород на несколько порядков уменьшает ее электропроводность. Это явление, как известно, связано с тем, что молекулы кислорода, энергия сродства которых к электрону порядка 1 eV, попадая на поверхность полупроводника, играют роль ловушек для электронов, находящихся в зоне проводимости. Уменьшение концентрации свободных носителей тока в полупроводнике приводит к уменьшению его электропроводности. При этом, однако, удельная электропроводность в различных областях кристалла согласно [1] становится не одинаковой, поскольку концентрация свободных электронов в кристалле достаточно большого размера в присутствии адсорбированного кислорода заметно изменяется от поверхности в объем кристалла. Для кристаллов малой величины, толщина которых достаточно мала, различие поверхностной и объемной проводимости теряет смысл.

Обычно в экспериментальной практике по адсорбции и катализу на

---

* Часть материала настоящей статьи докладывалась автором на VIII Всесоюзной конференции по полупроводникам.

** В настоящей работе, если специально не оговаривается, под адсорбцией понимается химическая адсорбция.

окисных катализаторах типа ZnO исследователь встречается с образцами поликристаллического характера, т. е. состоящих из множества микрокристалликов различной величины, спрессованных или спеченных друг с другом. Такие образцы, как показывают измерения электропроводности на постоянном и переменном токах в вакууме и в атмосфере кислорода, состоят из хорошо проводящих слоев (кристаллики), чередующихся с областями низкой проводимости (места стыков кристалликов) [2].

Места стыков кристалликов схематически, по-видимому, можно себе представить в виде тонких кристаллических мостиков, электропроводность которых в сильной степени зависит от адсорбированных на их поверхности газов или паров. Если допустить существование таких мостиков, то сопротивление постоянному току поликристаллического образца будет определяться проводимостью этих мостиков, особенно в присутствии газов или паров донорного или акцепторного характера, способных сильно изменить проводимость тонких кристалликов и мало влиять на проводимость относительно больших кристалликов.

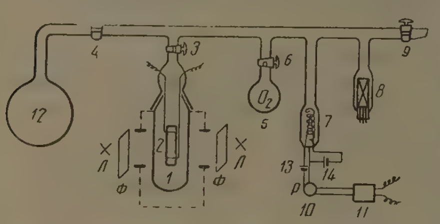


Рис. 1. Схема вакуумной установки для измерения электропроводности пленки ZnO. *1*—реакционный сосуд, *2*— кварцевая трубка с нанесенной пленкой ZnO, *3*—*4* — вакуумные краны, *5*— сосуд с кислородом, *6* — дозировочный кран, *7* — ионизационная лампа, *8* — термопарная лампа, *10* — реле, *11* — осциллограф, *Л* — лампы ПРК-2, *ф* — фильтры

Толщина этих мостиков, по-видимому, в среднем столь мала, что поведение всего поликристаллического образца в отношении электропроводности можно уподобить поведению тонкого кристалла.

Если измерять проводимость поликристаллического образца на переменном токе, то, как показывают наши опыты с окисью цинка, с увеличением частоты тока уменьшается разница в проводимости такого образца в вакууме и в присутствии кислорода. Этот экспериментальный факт указывает на то, что изменение электропроводности поликристаллического образца в присутствии кислорода определяется в основном изменением электропроводности кристаллических мостиков между зернами. По мере увеличения частоты тока роль емкостной составляющей в проводимости между кристалликами увеличивается, а следовательно, уменьшается влияние кислорода на электропроводность поликристаллического образца.

На основании приведенных данных в опытах по адсорбции и катализу электропроводность пленок окиси цинка мы измеряли на постоянном токе, рассматривая наши поликристаллические образцы как тонкие кристаллы.

Метод измерения. Опыты по исследованию электропроводности окиси цинка в присутствии кислорода проводились в установке, изображенной на рис. 1.

Чистая самоактивированная окись цинка фирмы Кальбаум наносилась в виде тонкой пленки (порядка 10 $\mu$) на кварцевую трубку диаметром 5 *мм* и длиной 30 *мм*. Пленка с подложкой помещалась в кварцевый реакционный сосуд, находящийся в термостате. Платиновые контакты пленки ZnO пропаивались наружу через стеклянный шлиф, соединяющий реакционный сосуд с вакуумной установкой. Впуск кислорода в реакционный сосуд осуществлялся через дозировочный кран. Давление кислорода в сосуде измерялось термопарной лампой.

Измерение электропроводности при исследовании равновесия ZnO с кислородом проводилось компенсационным методом, при исследовании кинетики электропроводности — осциллографическим методом с помощью шлейфового осциллографа.

При впуске в реакционный сосуд кислорода «съемка» осциллографа включалась автоматически одновременно с началом реакции благодаря реле, соединенному через усилитель с ионизационной лампой. В виду того что изменение электропроводности пленки ZnO в условиях наших опытов происходило в течение нескольких десятых

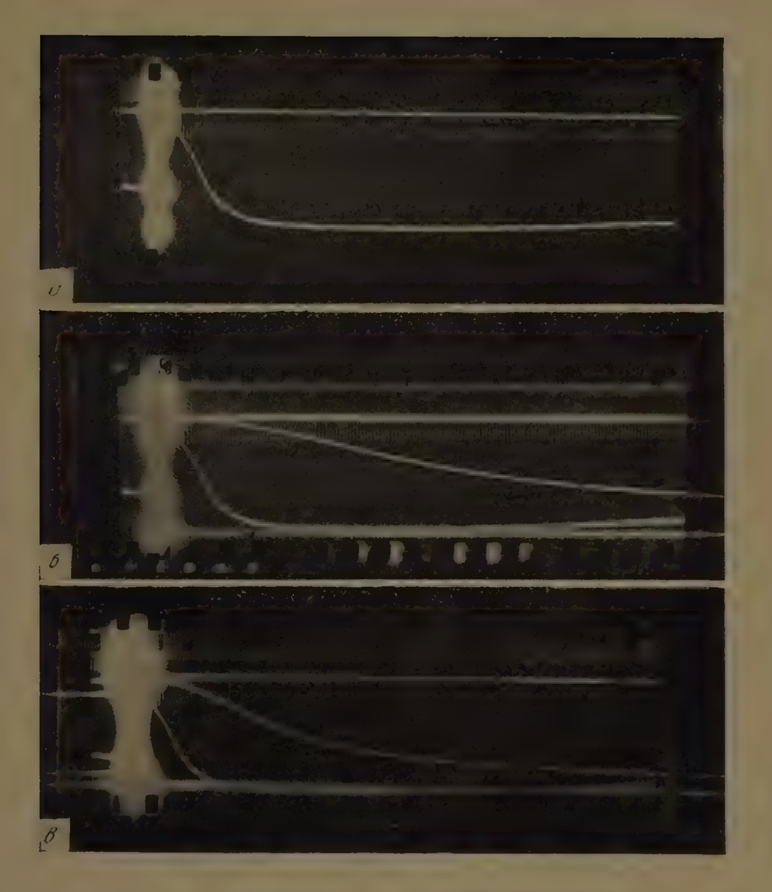


Рис. 2. *а* — спад электронного тока ионизационной лампы расположенной на месте реакционного сосуда — *1* (рис. 1) по мере заполнения объема инертным газом при впуске его дозировочным устройством. Время спада электронного тока соответствует времени заполнения сосуда. *б* и *в* — Спад проводимости пленки ZnO при — 410° С. после впуска в реакционный сосуд кислорода. Давление кислорода для *б*—$9 \cdot 10^{-3}$ *мм*, для *в* — $5,4 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. Наверху осциллограмм *а*, *б* и *в* видны метки «отметчика времени». Расстояние между двумя штрихами соответствует $^{1}/_{500}$ сек. Внизу осциллограмм *б* и *в* приведена осциллограмма *а*.

кунды, необходимо было построить установку так, чтобы время заполнения реакционного сосуда кислородом было возможно малым. Из осциллограмм, приведенных на рис. 2, видно, что это время составляло около 10% от времени опытов. Давление кислорода в течение опыта по кинетике адсорбции практически оставалось постоянным. Опыты проводились при температуре от 250 до 450°C и давлении кислорода от — $10^{-3}$ до $10^{-1}$ *мм* рт. ст. Перед опытами пленка ZnO тренировалась в условиях высокого вакуума при 400—500°C. Проводимость пленок ZnO в вакууме при комнатной температуре после такой тренировки составляла $1—3 \cdot 10^{-2}$ $k\Omega^{-1}$.

Результаты измерения. Полученные экспериментальные данные по исследованию зависимости проводимости окиси цинка от давления кислорода изображены на рис. 3.

Из рисунка видно, что в интервале температур от 250 до 600° C и давлении кислорода от $10^{-3}$ до 1 *мм* рт. ст. между значениями логарифмов проводимости (равновесной) $\ln\sigma$ и давлении $\ln P_{O_2}$ существует

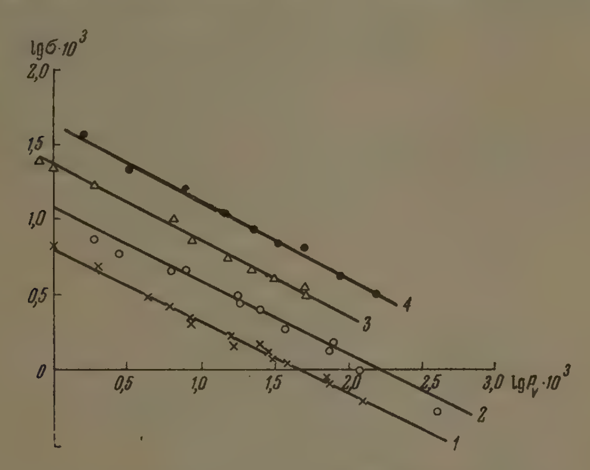



Рис. 3. Зависимость электропроводности $\sigma$ от давления кислорода $P$ в логарифмической шкале: *1* — при 250°; *2* — при 364°; *3* — при 467° и *4* — при 620°C

линейная связь. Угловые коэффициенты приведенных прямых равны — $^1/_2$, т. е. выполняется следующее уравнение:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 = \frac{k}{P_{O_2}} \quad \text{для } P_{O_2} > 0, \tag{1}$$

где $k = \text{const}$.

Значения $k$ при различных температурах приведены в табл. 1.

В условиях наших опытов найденная зависимость (1) выполняется достаточно строго, что позволило нам осуществить чувствительный кристаллический анализатор на кислород, использованный в опытах по влиянию ультрафиолета.

Опыт показывает, что зависимость (1) выполняется и при низких температурах, однако время достижения равновесия в этом случае велико *.

На рис. 4 изображены результаты измерения кинетики электропроводности окиси цинка при адсорбции кислорода на пленке ZnO при различных давлениях кислорода.

* При температуре ниже — 80°C присутствие кислорода не оказывает заметного влияния на электропроводность. В этих условиях кислород химически практически не адсорбируется.

Из рисунков видно, что обратные значения относительной проводимости при постоянном давлении кислорода увеличиваются линейно со временем адсорбции кислорода, т. е. уравнение кинетики проводимости при адсорбции кислорода имеет следующий вид *:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = k_1' t + \text{const}, \qquad (2)$$

где $k_1'$ — кинетическая постоянная, $t$ — время, $\sigma_0$ — электропроводность образца ZnO до впуска кислорода, $\sigma$ — электропроводность $t > 0$.

Таблица 1

**Значения постоянной $k$, вычисленные из экспериментальных данных согласно уравнению (1) ($P_{O_2}$ измерялось в *мм* рт. ст.)**

| $T$ | $k \cdot 10^5$ | $\lg k \cdot 10^5$ |
|---|---|---|
| 528 | 1,30 | 0,114 |
| 637 | 4,36 | 0,640 |
| 740 | 15,88 | 1,201 |
| 893 | 54,76 | 1,739 |

Отклонение от линейности для малых времен, по-видимому, связано со временем диффузии кислорода от дозировочного крана к пленке ZnO, временем заполнения сосуда (рис. 2) и нагреванием газа до температуры термостата, так как во впусковом кране температура его несколько снижается. Время установления давления кислорода при впуске его дозировочным устройством составляло $3-5 \cdot 10^{-2}$ сек.

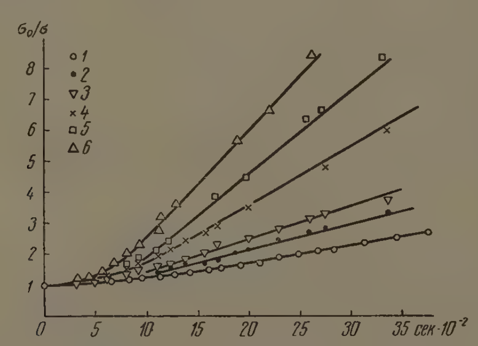



Рис. 4. Кинетика электропроводности ZnO при адсорбции кислорода при 410° С и давлениях кислорода: *1* — $7{,}3 \cdot 10^{-3}$ *мм*; *2* — $9{,}2 \cdot 10^{-3}$; *3* — $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *4* — $2{,}7 \cdot 10^{-2}$; *5* — $3{,}9 \cdot 10^{-2}$; *6* — $5{,}5 \cdot 10^{-2}$

Результаты измерения кинетики электропроводности при десорбции кислорода представлены на рис. 5.

Из рисунка следует, что при десорбции кислорода логарифмы значений относительного прироста электропроводности изменяются линейно со временем, т. е. удовлетворяется уравнение

$$\ln\left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -k_2 t + \text{const}, \qquad (3)$$

где $\sigma_0$ и $\sigma$ имеют те же значения, что и в уравнении (2), $k_2$ — кинетическая постоянная.

Отклонение от линейности в области больших времен при высоких температурах связано, вероятно, с влиянием обратной реакции.

Вычисленные значения кинетических постоянных $k_1'$ и $k_2$ для различных давлений кислорода приведены в табл. 2. На рис. 6 показано

* Уравнение (2) остается справедливым и при комнатной температуре.

Таблица 2

**Значения кинетических постоянных адсорбции ($k_1'$), десорбции ($k_2$), вычисленных по данным кинетики согласно уравнениям (2) и (3) соответственно. $k$ — постоянная равновесия, вычисленная по данным статики [уравнение (1)]**

| $P\cdot10^3$ мм | $t$, °C | $k_1'$ сек$^{-1}$ | $\left(\frac{k_1'}{P}\right)10^{-3}$ | $k_2\cdot10^3$ | $\left(\frac{k_2P}{k_1'}\right)10^6$ | $k\cdot10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 7,3 | 412 | 5,7 | 7,8 | 2,4 | 3,1 | |
| 9,2 | 412 | 8,3 | 8,1 | — | 3,0 | |
| 15,0 | 412 | 10,7 | 7,1 | 2,4 | 3,4 | 6,0 |
| 27,0 | 412 | 19,1 | 7,1 | 2,4 | 3,4 | |
| 54,5 | 412 | 34,6 | 6,4 | 2,4 | 3,8 | |

зменение логарифмов кинетических постоянных $k_1'$ и $k_2$ в зависимости т обратных значений абсолютной температуры.

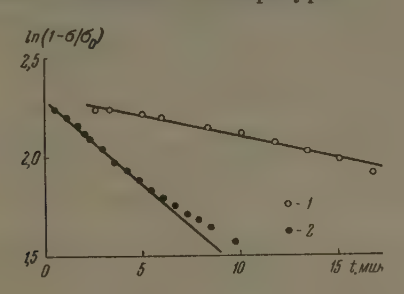



Рис. 5. Кинетика электропроводности ZnO при десорбции кислорода: 1—при 405°, 2 — при 460° C

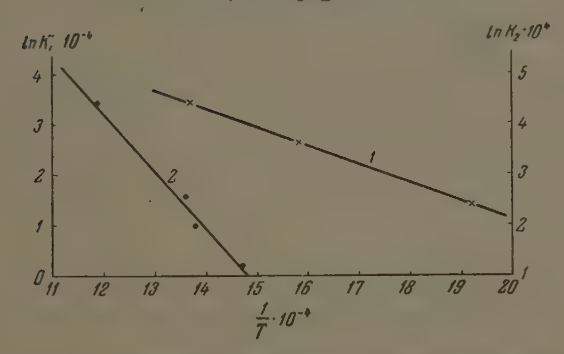



Рис. 6. 1 — прямая Аррениуса для электропроводности при адсорбции кислорода ($k_1'$), 2 — при десорбции кислорода ($k_2$)

Уравнение Аррениуса $k_T = k_0\, e^{-\frac{E}{RT}}$ для найденных значений $k_1'$ и $k_2$, как видно из приведенных графиков, выполняется.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В самоактивированном электронном полупроводнике, в области примесной проводимости, концентрация свободных электронов однозначно определяется температурой и концентрацией доноров.

В случае самоактивированной окиси цинка в области умеренных температур донорами электронов являются избыточные атомы цинка согласно реакции

$$Zn \rightleftarrows Zn^{+} + e. \quad (4)$$

Энергия, необходимая для удаления электрона из избыточного атома Zn, зависит от концентрации этих атомов (правило Мейера [3]). По мере роста концентрации примесных атомов энергия активации уменьшается.

В наших опытах с обезгаженной пленкой ZnO эта энергия составляла порядка 1—2 *ккал*, поэтому даже при низких температурах наблюдалась относительно хорошая проводимость пленки. При 200—400° С степень диссоциации избыточных атомов цинка велика, т. е. все они практически диссоциированы.

Однако небольшое, по сравнению с металлами, количество свободных электронов в полупроводнике можно уподобить газу, средняя тепловая энергия которого равна средней энергии окружающих атомов решетки, т. е. к электронному газу полупроводника применима классическая статистика [4].

На этом основании к процессу (1) применим закон действующих масс

$$\frac{[Zn^{+}]\,[e]}{[Zn]} = K'_T. \quad (5)$$

где $K'_T$ — константа равновесия, $T$ — температура, а скобки обозначают концентрацию.

В области примесной проводимости при отсутствии посторонних включений, очевидно, справедливо выражение

$$[Zn^{+}] = [e]. \quad (6)$$

В присутствии адсорбированных атомов или молекул, которые обладают сродством к электрону, свободные электроны полупроводника, находящиеся у поверхности, захватываются ими.

Изменение концентрации электронов у поверхности кристаллов согласно [1] вызовет некоторое перемещение электронов из объема к поверхности. В случае тонких кристаллов такое перемещение электронов захватывает весь объем кристаллов, а следовательно, адсорбция кислорода вызовет изменение концентрации свободных электронов во всем объеме тонкого кристалла. При этом локализованные кислородом свободные электроны свяжут в среднем равное количество ближайших противоположно заряженных партнеров $Zn^{+}$ с образованием поверхностного соединения $(Zn^{+}O_2^{-})$*.

В первом приближении, вероятно, можно предположить, что в реакции хемосорбции кислорода на таких кристаллах (при малом заполнении поверхности) в равной мере принимают участие в реакции как электроны, и ионы $Zn^{+}$, находящиеся непосредственно на поверхности, так и внутри кристалла, т. е. в хемосорбции участвует вся толща такого кристалла.

Если указанное приближение справедливо, то концентрация свободных электронов в таком кристалле при адсорбции кислорода определится равновесием

$$Zn^{+} + e + (O_2)_s \rightleftarrows (Zn^{+}O_2^{-}) + Q_1. \quad (7)$$

Закон действующих масс для реакции (7) запишется так

$$\frac{[(Zn^{+}O_2^{-})]}{[Zn^{+}]\,[e]\,[O_2]_s} = K''_T, \quad (8)$$

* Отрицательный и положительный индексы не означают обязательно образование ионной связи, а указывают лишь на преимущественное расположение зарядов.

де $[(Zn^+O_2^-)]$ — концентрация химического соединения $(Zn^+O_2^-)$, $[O_2]_s$ — онцентрация адсорбированного кислорода, $K_T''$ — констапта равновесия.

Если каждая хемосорбированная молекула кислорода связывает с обой один электрон и один ион $Zn^+$, то поскольку в этом случае праведливо равенство (6), концентрация $[(Zn^+O_2^-)]$ может быть опреелена следующим образом:

$$[(Zn^+O_2^-)] = [e]_0 - [e], \qquad (9)$$

де $[e]_0$ — концентрация свободных электронов до адсорбции кислорода.

Подставив выражения (6) и (9) в (8), получим

$$\frac{[e]_0 - [e]}{[e]^2\,[O_2]_s} = K''. \qquad (10)$$

Если $[e]_0 \gg [e]$, т. е. первоначальная проводимость значительно ольше равновесной, вместо уравнения (10) получим

$$\left(\frac{[e]}{[e]_0}\right)^2 = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 = \frac{1}{K''\,[e]_0\,[O_2]_s}, \qquad (11)$$

где $\sigma_0$ и $\sigma$ — проводимость в отсутствие и в присутствии кислорода.

Для линейной области адсорбции $[O_2]_s = \Gamma P_{O_2}$ уравнение (11) принет вид

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 = \frac{\mathrm{const}}{P_{O_2}}, \qquad (12)$$

где $\mathrm{const} = \frac{1}{K''\Gamma\,[e]_0}$ — постоянная величина, зависящая от температуры і концентрации примеси.

Уравнение (12), выражающее связь между электропроводностью окиси цинка и давлением кислорода, удовлетворительно согласуется с эксперинентальными данными.

Вагнером с сотрудниками [5] для больших давлений кислорода и высокой температуры была получена следующая эмпирическая завиимость:

$$\sigma \sim \frac{1}{\sqrt[n]{P_{O_2}}},$$

где $n = 4{,}3$.

Позже было предположено, что эта зависимость связана с окислением избыточных атомов цинка по следующей реакции:

$$2\,Zn^+ + O_2 + 2e \rightarrow 2ZnO.$$

В этом случае из закона действующих масс для этой реакции следует, что

$$\sigma \sim \frac{1}{\sqrt[4]{P_{O_2}}}.$$

При очень высоких температурах, когда в реакции окисления примут участие образующиеся при этих температурах межузельные ионы $Zn^{2+}$ согласно реакции

$$2e + 2Zn^{2+} + O_2 \rightarrow 2\,ZnO,$$

справедливым будет, по-видимому, выражение

$$\sigma \sim \frac{1}{\sqrt[6]{P_{O_2}}}.$$

Теплота реакции (7), определенная из зависимости $\ln k$ от $1/T$, составляет $\sim 8$ *ккал* в области температур от 250 до 360° C и около 12 *ккал* для температур свыше 360° C (рис. 2). Различие в теплотах реакции (7) для различных интервалов температур, по-видимому, вызвано участием в реакции (7) электронов различных примесных уровней.

Исходя из тех же предпосылок, что и в выводе уравнения (12), выведем уравнения кинетики электропроводности при адсорбции и десорбции кислорода и сравним их с найденными эмпирическими выражениями 2) и (3).

Принимая, что захват молекулой кислорода свободного электрона одновременно ведет к связыванию иона $Zn^+$, кинетические уравнения для прямой и обратной реакции (7) в отношении концентрации свободных электронов будут иметь следующий вид*:

$$-\frac{d[e]}{dt} = k_1[e][Zn^+][O_2]_s; \tag{13}$$

$$\frac{d[e]}{dt} = k_2[(Zn^+O_2^-)], \tag{14}$$

где $k_1$ и $k_2$ — константы скорости прямой и обратной реакций (7).

Подставив в уравнения (13) и (14) выражения (6) и (9), получим

$$-\frac{d[e]}{dt} = k_1[e]^2[O_2]_s; \tag{15}$$

$$\frac{d[e]}{dt} = k_2([e]_0 - [e]). \tag{16}$$

Интегрирование дифференциальных уравнений (15) и (16) при условии, что для уравнения (15) $[O_2]_s = \text{const}$ и $[e] = [e]_0$ при $t = 0$, дает следующие выражения:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = k_1[e]_0[O_2]_s t + 1; \tag{17}$$

$$\ln\left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -k_2 t + \text{const}, \tag{18}$$

где const — постоянная, зависящая от проводимости образца ZnO перед десорбцией кислорода. Для линейной области адсорбции, т. е. когда $[O_2]_s = \Gamma P_{O_2}$, уравнение (17) примет вид

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = k_1' t + 1, \tag{19}$$

где $k_1' = k_1 ]e]_0 \Gamma P_{O_2}$. Уравнения (18) и (19) должны быть справедливыми только в том случае, если прямая и обратная реакции протекают вдали от равновесия.

Общее уравнение кинетики электропроводности для случая, когда будет иметь место прямая и обратная реакции, более сложно и неудобно для экспериментальной проверки

$$\frac{1}{\Delta}\lg\left|\frac{2\frac{\sigma}{\sigma_0}k_1' + k_2 + \Delta}{2\frac{\sigma}{\sigma_0}k_1' + k_2 - \Delta}\right| = -t + \text{const}, \tag{20}$$

где

$$\Delta = \sqrt{k_2^2 + 4k_1'k_2}; \quad k_1' = k_1[e]_0[O_2]_s.$$

* Предполагается, что между поверхностью и объемом тонких кристалликов определяющих проводимость образца, не возникает двойной электрический слой.

Выведенные нами уравнения кинетики (18) и (19) согласуются с экспериментальными данными, приведенными в табл. 2 и на рисунках 3, 4, 5.

В опытах по кинетике адсорбции давление кислорода оставалось постоянным в течение опыта благодаря большой емкости, связанной с реакционным сосудом. При исследовании кинетики десорбции давление практически мгновенно изменялось от равновесного до $10^{-4}$ —$10^{-5}$ *мм* рт. ст.

Найденные из опыта значения $k_1'$ (табл. 2) при постоянной температуре зависят от давления кислорода. Величины $(k_1'/P_{O_2})$ в области малых давлений не зависят от давления кислорода. С повышением давления наблюдается некоторое уменьшение значений этих величин, связанное, по-видимому, с отклонением адсорбции кислорода на ZnO от линейной зависимости $[O_2]_s = \Gamma P_{O_2}$ (табл. 2).

Указанные свойства величин $k_1'$ и $k_2$, найденные из опыта, согласуются со свойствами аналогичных величин в выведенных нами уравнениях (18) и (19), в которых $k_1' = k_1 \Gamma [e]_0 P_{O_2}$.

Величины $k_1$ и $k_2$ — константы скорости прямой и обратной реакций (7).

В табл. 2 даны отношения $k_2$ к $k_1'/P_{O_2}$ для различных давлений кислорода. Как видно из таблицы, отношения этих величин в области малых давлений кислорода равны между собой и по порядку величины близки $k$, найденному из данных по равновесию, что и следовало ожидать.

Действительно, из уравнений (12), (18) и (19) видно, что

$$k_2 / \left(\frac{k_1'}{P_{O_2}}\right) = \frac{1}{\Gamma [e]_0 k''} = k,$$

где $k'' = \frac{k_1}{k_2}$ — константа равновесия реакции (7).

Энергии активации $E_1$ и $E_2$, рассчитанные из опытных данных по кинетике прямой и обратной реакций (7) (рис. 6), равны соответственно, $E_1 = 8$ *ккал*; $E_2 = 23$ *ккал*.

Теплота реакции (7) из кинетических данных

$$Q_1 = E_2 - E_1 = 15 \text{ ккал}.$$

Теплота реакции (7) $Q_1$, рассчитанная из данных по равновесию, составляет 10—12 *ккал*.

В этих расчетах не принимались во внимание теплота физической адсорбции кислорода на ZnO и теплота реакции (4).

Если рассмотреть равновесие системы $ZnO_2$—$O_2$ с учетом реакции (4), то получим

(1) $Zn \to Zn^+ + e - Q_2$

(2) $Zn^+ + e + O_2 \to (Zn^+ O_2^-) + Q_1$

(3) $Zn + O_2 \to (Zn^+ O_2^-) + Q_3$.

Величина $Q_1$ может быть определена из выражения

$$Q_1 = Q_3 + Q_2 = 12\text{—}14 \text{ ккал},$$

где $Q_3$ — теплота реакции (3), равная (из опытных данных) 10—12 *ккал*. Величина $Q_2 = 2$ *ккал*.

Изменение примесной проводимости с температурой поликристаллических образцов окиси цинка в атмосфере кислорода определяется, как и в случае наличия в полупроводнике двух типов локальных уровней [4], выражением

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}},$$

где $\varepsilon_1$ — энергия диссоциации межузельных атомов цинка, $\varepsilon_2$ — энергия диссоциации поверхностного кислородного соединения.

Значения энергий $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$ зависят, согласно правилу Мейера, от концентрации примесей соответственно межузельных атомов Zn и кислородного соединения $(Zn^{+}O_2^{-})$.

В наших опытах при относительно малом изменении давления кислорода $\varepsilon_2$ практически не изменялась с давлением.

При низких температурах проводимость $\sigma$ в атмосфере кислорода определяется первым членом формулы, так как $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$, при более высоких температурах — вторым членом формулы.

## ВЫВОДЫ

1. Сопоставление выведенных нами закономерностей в отношении химической адсорбции кислорода на окиси цинка и ее электропроводности с экспериментальными данными свидетельствует об удовлетворительном согласии теории с опытом.

2. Описание химической адсорбции на поликристаллических образцах полупроводниковых веществ (наиболее широкий класс образцов в практике адсорбции и катализа) возможно с точки зрения термодинамики нейтральных частиц.

3. Ведущим актом хемосорбционного механизма является захват молекулой кислорода свободного электрона полупроводника окиси цинка с образованием нестойкого поверхностного соединения $(Zn^{+}O_2^{-})$.

4. Значения энергий активации и теплоты адсорбции, а также правильность найденных закономерностей (механизма) позволяют предположить, в случае хемосорбции кислорода на окиси цинка, электростатический характер адсорбционных сил.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
1.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hauffe, Ang. Chem., 67, № 7, 189—216, 1955; В. Б. Сандомирский, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 211, 1957.
2. Сборник, Полупроводниковые материалы, ИИЛ, М., 1954, стр. 209.
3. W. Meyer u. Naldel, Phys. Zs., 38, 1014, 1937.
4. А. Ф. Иоффе, Полупроводник в современной физике, Изд-во АН СССР, 1954.
5. H. Baumbach, C. Wagner, Zeit. f. Phys. Chem., (B) 22, 199, 1933.

---

## A STUDY OF THE RELATIONSHIP BETWEEN THE ELECTROCONDUCTIVITY AND THE ADSORPTION AND SENSIBILIZING PROPERTIES OF ZINC OXIDE

### I. ELECTRONIC PHENOMENA IN ZnO ON ADSORPTION OF OXYGEN

*I. A. Myasnikov (Moscow)*

Summary

A study has been made of the adsorption of oxygen on zinc oxide and of the conductivity of the latter at low oxygen pressures. A quantitative correlation has been established between the adsorption and the electroconductivity. Kinetic equations have been given for the electroconductivity of zinc oxide on adsorption and desorption of oxygen. The activation energies of oxygen adsorption and desorption, obtained from the electroconductivities, have been found to be 8—9 and 23 *kg cal/mole* respectively, the heat of adsorption from the kinetic data — 15 *kg cal/mole* and from equilibrium data — — 12—14 *kg cal/mole*.

A mechanism has been proposed for the adsorption of oxygen on the zinc oxide. An unstable oxygen compound $(Zn^{+}O^{-}_2)$ presumably forms on the surface, the chemical bond of which is evidently of ionic nature.

The kinetics of electroconductivity of zinc oxide on the photodesorption of oxygen s well as the dependence of the electroconductivity in the presence of oxygen upon the radiation intensity have been studied. The quantitative correlations obtained in the otodesorption of oxygen have been found to be analogous to those of the photoconductivity of the zinc oxide itself (in the absence of adsorbed gases). On this basis it has been ssumed that the same mechanism (perhaps exitonic) of transfer of the radiation energy osorbed by the crystal as a whole to the photoactive $Zn^+$ and $Zn^+O$ centers underlies oth processes.

Based on the energy effects in the adsorption of oxygen, it has been assumed that the xygen photodesorbed from the zinc oxide in the region of absorption by the latter is in n excitated state.

The effect of ultraviolet light on the heterogeneous gaseous oxidation of alcohol has een investigated in a flow system. It has been shown that in the region of its own long ave adsorption (3600 Å) the zinc oxide sensibilizes the oxidation of alcohol vapor by xygen. A probable mechanism has been proposed for the sensibilization of the heterogeneous oxidation reaction in which the main part is alloted to the formation on the semiconductor surface of excited oxygen molecules accelerating the oxidation process.

The catalytic activity and electroconductivity of thin zinc oxide films have been tudied using the reaction of dehydrogenation of isopropyl alcohol as example. A linear elationship has been established between the electroconductivity of the zinc oxide and s catalytic activity. An interpretation has been presented of this dependence and an ssumption has been made as to the physical nature of the adsorption and the catalytic enters in the electronic semiconductor-zinc oxide.

# ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ АНОДНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ НА Pt-ЭЛЕКТРОДЕ

*К. И. Розенталь и В. И. Веселовский*

В большинстве исследований [1—7), посвященных электрохимическому и каталитическому окислению водорода на платине, было замечено, что предварительная анодная поляризация Pt-электрода увеличивает скорость ионизации водорода при потенциалах, близких к нормальному водородному, а предварительная обработка платины кислородом или гремучим газом повышает ее каталитическую активность по отношению к окислению водорода.

В настоящей работе приводятся данные о влиянии состояния поверхности платинового электрода на реакцию электрохимического окисления водорода в различных по составу растворах, полученные методом анодной полярографии с вращающимся Pt-электродом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поляризационные измерения осуществлялись с помощью метода анодной полярографии, разработанного и описанного авторами ранее [8]. Объем полярографической ячейки составлял 50 *см*$^3$, испытуемыми электродами служила гладкая платиновая проволока длиной 5 *мм*, диаметром 0,5 *мм* и платиновый диск диаметром 5 *мм*. Перед опытом испытуемый электрод очищался травлением в горячей царской водке и промывался в дважды перегнанной воде.

В качестве катода и одновременно электрода сравнения был использован палладиевый водородный электрод в том же растворе. Все опыты проводились в растворах, предварительно насыщенных электролитическим водородом. Последний перед впуском в прибор тщательно очищался от следов кислорода и проходил через ловушку с жидким воздухом.

Испытуемые растворы 1*N* $HClO_4$ и 1 *N* NaOH приготовлялись из химически чистых препаратов. 1*N* $H_2SO_4$ — из трижды перегнанной химически чистой $H_2SO_4$. Поляризационные кривые снимались при различных скоростях наложения потенциала, т. е. быстрыми и медленными измерениями.

Как показали наши опыты, наклон *I—E* кривых и величина тока ионизации водорода зависят от условий предварительной активации электрода. Воспроизводимые поляризационные кривые и максимальные токи ионизации водорода были получены при активации электрода следующим образом. Вначале электрод подвергался катодной поляризации при потенциалах выделения водорода в течение 30 мин. для восстановления поверхностных окислов платины. Затем электрод активировался путем быстрой (в течение 2—3 мин.), многократной (3—4 раза) поляризации его от высоких анодных потенциалов 1,5 V до нуля по нормальному водородному электроду*. Такую активацию Pt-электрода мы в нашей работе называем стандартной.

Электрохимическое окисление водорода в растворе 1 *N* $HClO_4$. На рис. 1 приведены поляризационные кривые электрохимического окисления водорода, снятые в растворе 1 *N* $HClO_4$ при скорости наложения потенциала 4 mV/*сек* и различных скоростях вращения электрода.

Как видно из рисунка, кривые имеют две ярко выраженные области в интервалах потенциалов 0—0,6V и 0,9—1,2V. В первой ток ионизации водорода, достигнув максимального значения при 0,1—0,2V, начинает медленно падать с ростом потенциала в анодную сторону. Величина тока

* В статье все потенциалы отнесены к нормальному водородному электроду.

этой области потенциалов зависит не только от скорости вращения лектрода, но, как это будет видно ниже, и от состояния его поверхности эдварительной катодной или анодной поляризации и скорости наложения потенциала), т. е. определяется не только диффузией водорода электроду, но и кинетикой электродного процесса. На последнюю, подимому, в этом случае оказывает большое влияние адсорбция анионов $lO_4'$ на поверхности платины.

Начиная с потенциала 0,6V, наблюдается резкий спад тока, объясяющийся торможением реакции ионизации водорода начинающейся дсорбцией кислорода на Pt при этих потенциалах.

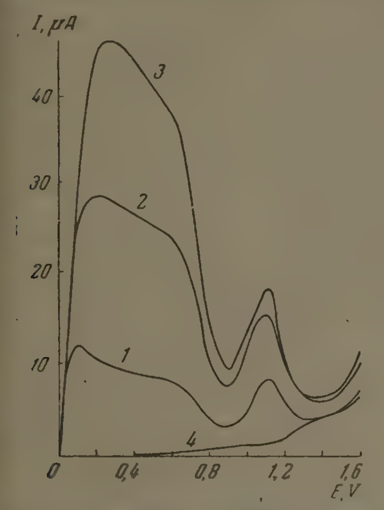



Рис. 1. Зависимость ионизации водорода в $1N$ $HClO_4$ от скорости вращения Pt-электрода при $\Delta v/\Delta t = 4$mV/*сек*: *1*—неподвижный электрод; *2*—200 *об/мин*; *3*—2000 *об/мин*; *4*— фон в атмосфере азота при 2000 *об/мин*.

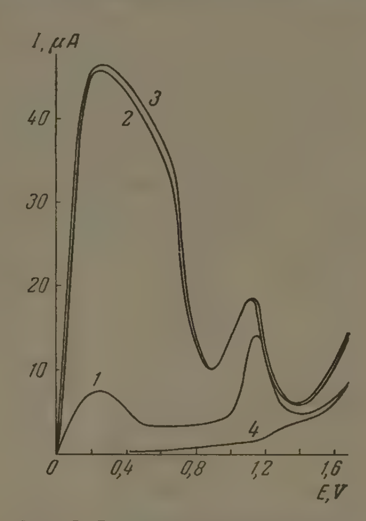



Рис. 2. Зависимость ионизации водорода в $1N$ $HClO_4$ от предварительной поляризации Pt-электрода при $\Delta v/\Delta t = 4$mV/*сек* и 2000 *об/мин*: *1* — катодная поляризация в течение 30 мин. при потенциалах выделения водорода; *2*, *3* — «стандартная» активация; *4* —фон в атмосфере азота

Вторая область характеризуется новым подъемом тока до некоторого аксимального значения при потенциале 1,1V и резким спадом его почти о значений тока «фона» в атмосфере азота при потенциалах 1,2—1,4V кривая *1*). При потенциале 1,5V наблюдается снова подъем тока, связанный с выделением молекулярного кислорода.

Второй максимум тока сравнительно мало зависит от скорости враения электрода и определяется главным образом состоянием его поэрхности (рис. 3, 4). Следовательно, в этом случае лимитирующей тадией является кинетика электродного процесса. Мы полагаем, что этой области потенциалов возможны как процесс ионизации водорода на же окисленной поверхности платины, так и процесс окисления молекуярного водорода до воды кислородом, электрохимически адсорбированном а поверхности платины при этих потенциалах. Это явление требует более одробного изучения.

С целью выяснения зависимости процесса анодного окисления водоода от состояния поверхности платины нами были получены *I*—*E* кривые ри различной предварительной электрохимической обработке Pt-электода и различных скоростях наложения потенциала. На рис. 2 кривая *1* нята сразу после предварительной катодной поляризации электрода в

течение 30 мин. Кривые *2*, *3* получены одна за другой после активации электрода быстрой анодной поляризацией. При этом скорость наложения потенциала была равна 4mV/*сек*, а скорость вращения электрода 2000 *об/мин*. Из рисунка видно, что Pt-электрод становится пассивным по отношению к процессу ионизации водорода после предварительной катодной поляризации (кривая *1*). Однако, если потом электрод анодно поляризовать в течение 2—3 мин., активность его резко повышается, что выражается увеличением тока почти в 7 раз в интервале потенциалов 0—0,26V и получаются хорошо воспроизводимые результаты, так как кривые *2* и *3* практически накладываются друг на друга.

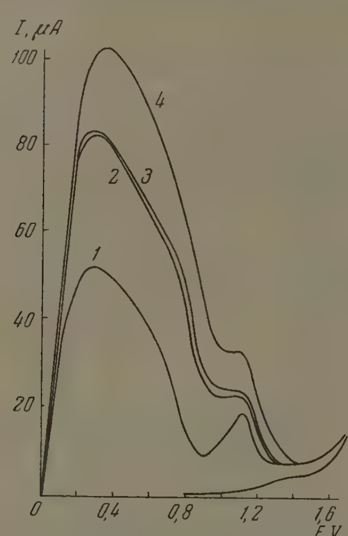



Рис. 3. Зависимость ионизации водорода в 1*N* $HClO_4$ от предварительной анодной поляризации Pt-электрода при $\Delta v/\Delta t = 4$ mV/*сек* и 2000 *об/мин*: *1* — стандартная активация; *2* — поляризация при 1,1V в течение 5 мин.; *3* — в течение 15 мин.; *4* — при 1,4 V в течение 15 мин.; *5* — фон в атмосфере азота

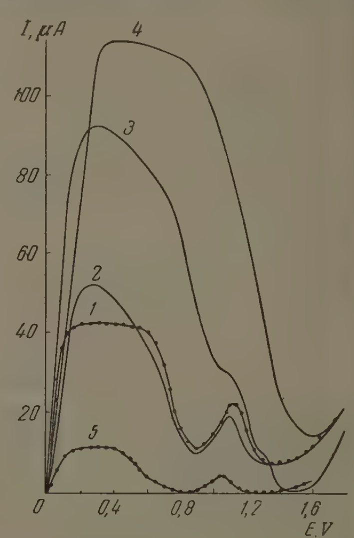



Рис. 4. Зависимость ионизации водорода в *1N*$HClO_4$ от скорости наложения потенциала при 2000 *об/мин*; *S*= 0,1 *см*²: *1* — стационарная кривая; *2* $\Delta v/\Delta t =$ 4mV/*сек*; *3* —$\Delta v/\Delta t =$ =8 mV/*сек*, *4*—$\Delta v/\Delta t$=32mV/*сек*; *5*— стационарная кривая, снятая на Pt-дисковом электроде

Еще большее увеличение активности Pt-электрода по отношению к изучаемому процессу наблюдается после более длительной анодной поляризации. На рис. 3 изображены поляризационные кривые, характеризующие кинетику анодного окисления водорода на электроде, который предварительно был подвергнут анодной поляризации при потенциале 1,1V в течение 5 и 15 мин. (кривые *2*, *3*) и при потенциале 1,4V в течение 15 мин. (кривая *4*). В этом случае также происходит возрастание величины тока в 2 раза по сравнению с соответствующим током, полученным после стандартной активации электрода (кривая *1*).

В интервале потенциалов 0,9—1,1V на кривых *2*, *3* и *4* величина тока не зависит от потенциала и больше второго максимума тока на кривой *1*.

Для изучения влияния скорости наложения потенциала на электрохимические характеристики окисления водорода были сняты поляризационные кривые при скоростях наложения потенциала 4mV/*сек*, 8mV/*сек* и 32 mV/*сек*. При снятии стационарных кривых фиксировалось устойчивое значение тока при заданном потенциале.

На рис. 4 представлены *I—E* кривые, полученные на игольчатом и дисковом Pt-электродах, вращающихся со скоростью 2000 *об/мин*. Как

…дно из рисунка, наклон поляризационных кривых и величина макси…льного тока ионизации водорода существенно зависят от скорости на…жения потенциала. С увеличением этой скорости происходит резкое …ширение области максимальных токов по оси потенциалов, а пасси…ция электрода по отношению к процессу ионизации водорода начинает …зываться при более анодных потенциалах. По нашим представлениям, …и результаты соответствуют также различной степени активности Pt-…ектрода в исследуемом процессе. Скорость ионизации водорода на Pt-электроде при данном потенциале зависит от состояния его поверхности, которая, в свою очередь, при всех прочих равных условиях, определяется временем поляризации электрода. Очевидно, что при различных скоростях наложения потенциала мы будем иметь различную степень изменения состояния поверхности платины по отношению к исходному состоянию. Действительно, опыт показывает, что с увеличением этой скорости увеличивается эффективность процесса в области потенциалов 0—0,6V, т. е. увеличивается, таким образом, активность Pt-электрода.

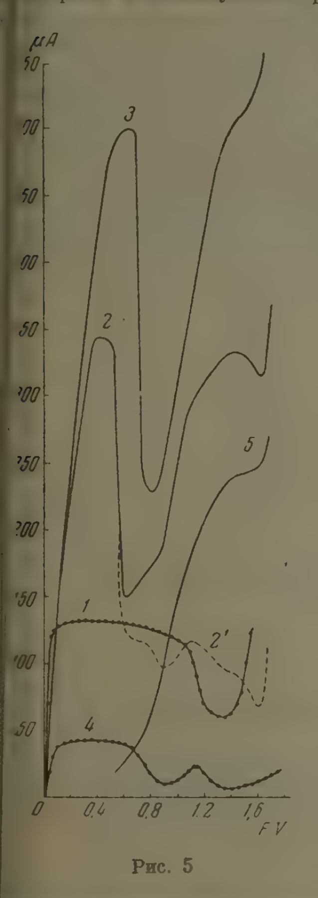



Рис. 5

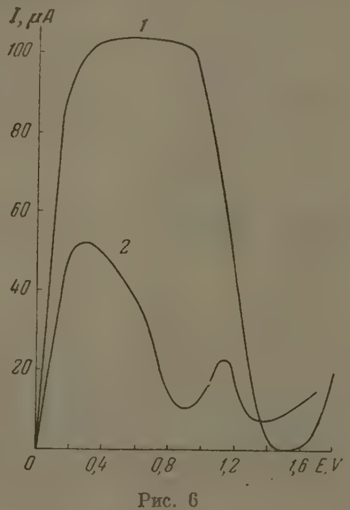



Рис. 6

…ис. 5. Ионизация водорода на платинированном Pt-электроде в $1N$ $HClO_4$ в зависи…сти от скорости наложения потенциала при 2000 *об/мин*: *1* — стационарная кривая; … — $\Delta v/\Delta t$ = 4 mV/*сек*; *2'* — $\Delta v/\Delta t$ = 4mV/*сек*, введена поправка на токи фона; *3* — …$v/\Delta t$ = 8mV/*сек*; *4* — стационарная кривая, снятая на гладком электроде; *5* — фон в атмосфере азота при $\Delta v/\Delta t$ = 4mV/*сек*

…ис. 6. Ионизация водорода в растворах: *1* — в $1N$ $H_2SO_4$, *2* — в $1N$ $HClO_4$ при $\Delta v/\Delta t$ = 4mV/*сек* и 2000 *об/мин*

На рис. 5 показаны аналогичные *I—E* кривые, снятые на платини…ованном игольчатом Pt-электроде.

Хотя истинная поверхность электрода после платинирования увели…илась ~ в 400 раз, предельный ток при стационарных измерениях уве…ичился в ~ 3 раза (кривая *1*). На кривых *2* и *3*, полученных при ско…остях наложения потенциала 4 и 8 mV/*сек*, в областях потен-

циалов 0,4—0,6 и 1,3—1,5V появляются максимумы тока, первый из которых определяется ионизацией водорода, второй — окислением поверхности электрода, так как при учете токов фона при соответствующих потенциалах он почти целиком снимается (пунктирная кривая *2'*).

Электрохимическое окисление водорода в растворе. 1*N* $H_2SO_4$. На рис. 6 даны поляризационные кривые, полученные в растворах 1*N* $H_2SO_4$ (кривая *1*) и 1*N* $HClO_4$ (кривая *2*) при скорости наложения потенциала 4 mV/*сек* и скорости вращения электрода 2000 *об/мин*. Сравнение кривых *1* и *2* показывает, что при одинаковых условиях проведения опыта кинетика ионизации водорода в 1*N* $H_2SO_4$ больше, чем в 1*N* $HClO_4$. На кривой *1* имеется ясно выраженная площадка предельного тока, расположенная в более широком интервале потенциалов (0,3—0,9V), отсутствует второй максимум тока и торможение процесса ионизации водорода вследствие окисления поверхности платины кислородом начинается при более анодных потенциалах. Однако, как показали Э. А.

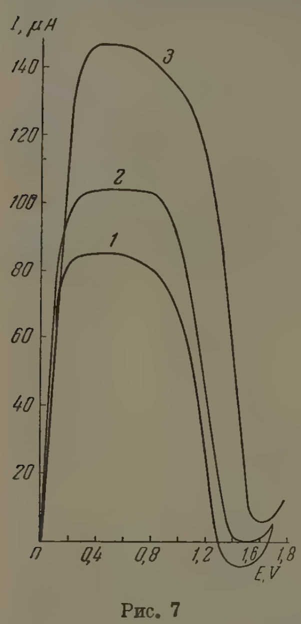



Рис. 7

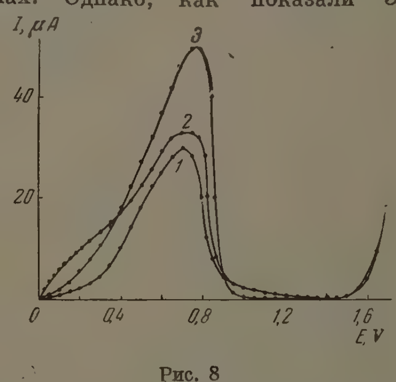



Рис. 8

Рис. 7. Зависимость ионизации водорода в 1 *N* $H_2SO_4$ от скорости наложения потенциала при 2000 *об/мин*: *1* — стационарная кривая; *2* — $\Delta v/\Delta t$ = 4 mV/*сек*; *3* — $\Delta v/\Delta t$ = =32 mV/*сек*

Рис. 8. Зависимость ионизации водорода в 1 *N* NaOH от предварительной поляризации Pt-электрода, снятая в стационарных условиях при 2000 *об/мин*: *1* — катодная поляризация при потенциалах выделения водорода в течение 30 мин.; *2* — анодная поляризация при 1,2 V в течение 30 мин.; *3* — стандартная активация электрода

Айкозян и А. Н. Фрумкин [9], в некоторых случаях пассивация электрода по отношению к изучаемому процессу делается заметной уже при потенциале 0,05V. По мнению авторов, такая пассивация вызвана адсорбцией анионов раствора на поверхности платины. Учитывая данные Н. А. Балашовой [10] по адсорбции анионов $SO_4''$ на анодно поляризованной поверхности платины, это объяснение, по-видимому, является правильным.

Для выяснения возможных причин торможения процесса ионизации водорода на Pt-электроде необходимо учитывать как уменьшение количества адсорбционного водорода с ростом анодного потенциала Pt [11], так и изменение состояния поверхности платины вследствие адсорбции анионов раствора и образования поверхностных кислородных соединений платины различного состава [12].

Зависимость скорости ионизации водорода от скорости наложения по-
.циала изображена на рис. 7. С ростом $\Delta v/\Delta t$, так же как и $1N$ $HClO_4$,
оисходит увеличение максимального тока и расширение области потен-
алов, при которых величина его остается постоянной. Однако влияние
$/\Delta t$ на кинетику исследуемого процесса больше в $1N$ $HClO_4$, чем в
$H_2SO_4$.

Электрохимическое окисление водорода
растворе $1N$ NaOH. На рис. 8 представлены стационарные $I$—$E$
ивые, снятые в растворе $1N$ NaOH при скорости вращения электрода
)0 *об/мин.* Электродом сравнения служил
лладиевый водородный электрод в растворе
$N$ NaOH.

Известно, что в щелочном растворе перена-
ряжение процесса ионизации водорода боль-
э, чем в кислом. Этим объясняется большая
личина наклона поляризационных кривых,
рактеризующих кинетику ионизации водо-
рда в щелочи. Величина тока, достигнув

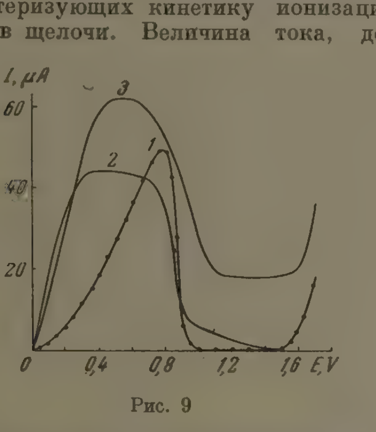


Рис. 9

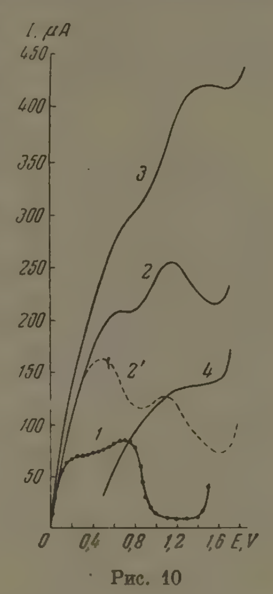


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость ионизации водорода в $1N$ NaOH от скорости наложения потенциал при 2000 *об/мин*: *1* — стационарная кривая; *2* — $\Delta v/\Delta t$ = 4mV/*сек*; *3* — $\Delta v/\Delta t$ = =32 mV/*сек*

Рис. 10. Ионизация водорода на платинированном Pt-электроде в $1N$NaOH в зависимости от скорости наложения потенциала при 2000 *об/мин*: *1* — стационарная кривая; *2* — $\Delta v/\Delta t$ = 4mV/*сек*, *2'* — $\Delta v/\Delta t$ = 4mV/*сек*; введена поправка на токи фона; *3* — $\Delta v/\Delta t$=8mV/*сек*, *4*—фон в атмосфере азота при $\Delta v/\Delta t$ = 4mV/*сек*

максимального значения при 0,7—0,8V, начинает затем резко падать и в
области потенциалов 1—1,5V практически становится равной нулю. При
1,5V начинается процесс молекулярного выделения кислорода.

Так же как и в кислых растворах, ионизация водорода в щелочи зависит от состояния поверхности электрода и от скорости наложения потенциала. Это видно из рис. 8, на котором даны $I$—$E$ кривые, снятые сразу после предварительной катодной поляризации (кривая *1*), анодной поляризации при 1,2V (кривая *2*) и стандартной активации электрода (кривая *3*). Наибольшая активность электрода к процессу ионизации водорода оказывается в последнем случае.

Поляризационные кривые, полученные при различных скоростях наложения потенциала, изображены на рис. 9. С увеличенем $\Delta v/\Delta t$ наклон кривых уменьшается, область максимальных токов расширяется в сторону более анодных потенциалов, но абсолютная величина их изменяется сравнительно мало. При $\Delta v/\Delta t$ = 32 mV/*сек* наблюдается электрохими-

ческое окисление водорода и при потенциалах 1,1—1,5V, при которы[х] величина тока составляет~30% от максимального тока ионизации водо[-] рода в интервале потенциалов 0—0,7V.

На рис. 10 представлены аналогичные кривые, полученные на плати[-] нированном Pt-электроде в тех же условиях. Из сравнения кривы[х] рис. 9 и 10 вытекает, что перенапряжение процесса ионизации водород[а] при переходе от гладкой платины к платинированной уменьшается и эф[-] фективность его увеличивается в несколько раз. С увеличением $\Delta v/\Delta[t]$ пассивация платинированного Pt-электрода по отношению к исследуе[-] мому процессу в щелочном растворе наступает при более анодных по[-] тенциалах и выражена гораздо слабее. Так, на кривой *2'*, снятой пр[и] $\Delta v/\Delta t = 4$ mV/*сек* с поправкой на токи фона, ток при 1,6V равен поло[-] вине предельного тока при 0,5V.

## ВЫВОДЫ

1. Полученные в работе данные показывают, что кинетика иониза[-] ции водорода на Pt-электроде в большей степени зависит от предваритель[-] ной электрохимической обработки его поверхности, скорости наложения потенциала и природы аниона раствора. Только при потенциалах, близких к обратимому водородному, процесс ионизации водорода протекает, по[-] видимому, по неосложненному разрядному механизму.

2. Показано, что в процессе ионизации водорода существенное зна[-] чение имеет пассивация электрода.

3. Установлено,что поляризационная кривая ионизации водорода, снятая в 1*N* $HClO_4$ в интервале потенциалов 0,9—1,2V, характеризуется наличием второго максимума тока. Появление этого максимума может быть связано или с процессом ионизации водорода на окисленной поверх[-] ности платины, который протекает с большим перенапряжением, или с окислением по каталитическому механизму молекулярного водорода до воды электрохимически адсорбированным на поверхности платины ки[-] слородом, как это было предложено нами для случая анодного окисле[-] ния ионов $SO_3''$ в $SO_4''$ и $NO_2'$ в $NO_3'$.

4. Показано влияние скорости наложения потенциала на электро[-] химические характеристики окисления водорода, очевидно, связанное с различной степенью активности Pt-электрода в исследуемом процессе.

Физико-химический
институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
6.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. O. Sackur, Z. Phys. Chem., 54, 647, 1906.
2. L. Hammett, Journ. Amer. Chem. Soc., 46, 7, 1924; Trans. Farad. Soc., 29, 770, 1933.
3. F. Bowden, Proc. Roy. Soc., 125A, 446, 1929.
4. В. И. Ройтер и Е. С. Полуян, Журн. физич. химии, 7, 775, 1936.
5. M. Joncich, N. Hackerman, Journ. Phys. Chem., 57, 674, 1953.
6. K. A. Hofmann, Lotte Zipfel, Berichte, 53, 298, 1920; 56, 1165, 1923.
7. О. В. Крылов и С. З. Рогинский, ДАН, 88, 2, 1953.
8. К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1163, 1953.
9. Э. А. Айказян и А. Н. Фрумкин, ДАН, 100, 2, 1955.
10. Н. А. Балашова, ДАН, 103, 639, 1955.
11. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, ДАН, 2, 113, 1934.
12. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1195, 1953.

## STUDY OF THE MECHANISM AND KINETICS OF THE ELECTROCHEMICAL IDATION OF HYDROGEN BY THE METHOD OF ANODIC POLAROGRAPHY ON THE PLATINUM ELECTRODE

***K. I. Rosental'* and *V. I. Veselovskii* (*Moscow*)**

Summary

The results of this study have shown that the rate of hydrogen ionization on a Pt e·trode depends to a large extent on the preliminary electrochemical treatment of its face, on the rate of applying the potential and on the nature of the anions in the solu- n. Only at potentials close to the reversible hydrogen process does the hydrogen ioni- ion takes place apparently according to a non-complicated discharge mechanism. It ; been shown that the passivity of the electrode plays an important part in the ioni- ion process.

To elucidate the possible reasons for retardation of hydrogen ionization at the pla- um electrode account must be taken both of the decrease in absorbed hydrogen with easing anodic potential of the Pt (11), as well as the change in the Pt surface owing adsorption of the solution anions (10) and the formation of various surface compounds oxygen with the Pt.

The polarization curve of hydrogen ionization taken in 1N $HClO_4$ over the potential ıge 0.9—1.2 V is characterized by the presence of a second maximum of current. The pearance of this maximum may be associated either with the process of hydrogen io- :ation at the oxidized platinum surface, which occurs at high overvoltage, or with the alytic oxidation of molecular hydrogen to water by the electrochemically adsorbed ygen on the platinum surface, as was postulated by us in the case of the anodic oxida- ın of $SO_3''$ and $NO_2'$ ions to $SO_4''$ and $NO_3'$. respectively.

The effect was shown of the rate of applying the potential on the electrochemical aracteristics of hydrogen oxidation, evidently connected with different states of activity the Pt electrode in the process under question.

---

# ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ

## V. СИСТЕМА Cu — Ni

*Н. Н Грацианский и И. А. Гуцев*

В предыдущих статьях [1] по исследованию коррозионной стойкост твердых растворов металлов систем: Cd — Hg, In — Pb, Bi—Sb, Mg—C было показано, что, несмотря на оживленную диффузию атомов ком понентов, в некоторых сплавах при комнатной температуре во врем коррозионных испытаний могут появляться границы коррозионно стойкости. Границы коррозионной стойкости также могут проявлят сплавы, у которых при комнатной температуре могут происходить пре вращения в твердом состоянии. Эти факты не подтверждают обосновани теории Таммана для проявления границ коррозионной стойкости тверды растворов металлов. У исследованных нами сплавов в различных корро зионных средах границы коррозионной стойкости обуславливаются за сче образования антикоррозионного слоя на границе сплав—коррозионная среда

Одним из факторов, влияющих на образование поверхностно антикоррозионного слоя при определенном соотношении компоненто в сплаве, может явиться скорость протекания коррозионного процесс на границе сплав — коррозионная среда. При малой скорости коррозион ного процесса в большинстве случаев границы коррозионной стойкост могут не проявляться.

Исследованные нами твердые растворы металлов в большинстве слу чаев были легкоплавкими; образование антикоррозионного поверх ностного слоя могло произойти за счет перегруппирования атомов н границе сплав — раствор. Исследованные нами в настоящей работе твер дые растворы системы Cu—Ni обладают высокой температурой плавлени от 1000 до 1500° С; это — сплавы, у которых практически отсутствуе диффузия атомов при комнатной температуре. Последнее подтверждаетс высокой температурой и продолжительностью отжига Cu — Ni сплаво (900—950° С, 48 час.) [2].

Нашей задачей было проверить, при каких условиях проявляютс у Cu — Ni сплавов границы коррозионной стойкости. Проведенные многим исследователями [3] термические, микроскопические и рентгенографи ческие исследования сплавов системы Cu — Ni показали, что медь и ни кель при сплавлении образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Данные по изучению свойств этих сплавов — твердости, электропроводности др., приведены во многих исследованиях [4]. Наиболее полное исследование корр зионной стойкости медноникелевых сплавов в различных коррозионных средах был проведено В. В. Скорчеллетти [2] и Л. Новаком [2]. Последним были установлен для Cu — Ni сплавов границы коррозионной стойкости, соответствующие $^{2}/_{8}$ и $^{4}/_{8}$ мол стойкого компонента, в растворах щелочей, сульфидов, сульфатов, нитратов и д Помимо указанных сред, Новак изучал действие серы и других веществ в сероуглеро на сплавы меди с никелем, однако границ коррозионной стойкости в них не обнар жил. На основании своих исследований Новак подтверждает наличие границ корр зионной стойкости, теоретические положения Таммана и «правило $n/8$» для двойны твердых растворов металлов.

Однако воспользоваться этими данными для расчета скорости коррозионного пр цесса нельзя, так как Новак не приводит количественных величин коррозионны потерь для исследованных сплавов и сред.

В. В. Скорчеллетти исследовал коррозионную стойкость ряда сплавов меди с н келем в растворе $NH_4OH$ (уд. веса 0,95) при комнатной температуре, в течение 120 ча

: известно, в растворе $NH_4OH$ медь энергично растворяется при доступе воздуха, а никель раствор $NH_4OH$ не действует.

Из рис. 1 (кривая *1*) видно, что при 50 ат.% Ni коррозия сплава резко снижается, указывает на проявление при этом составе границы коррозионной стойкости.

Произведенный анализ раствора показал присутствие в нем ионов меди и никеля в количествах, соответствующих количеству компонентов в сплаве. Автор на основании полученных данных приходит к заключению, что при коррозии медь-никелевых сплавов в растворе $NH_4OH$ происходит не экстрагирование коррозионно нестойкого компонента, а разрушение решетки сплава с переходом обоих компонентов в раствор. В результате граница коррозионной стойкости должна проявляться за счет образования защитного барьера при определенном соотношении компонентов в сплаве.

Для получения медно-никелевых сплавов в качестве исходных материалов мы использовали чистые медь и никель, имеющие, по данным анализа, незначительные примеси (тысячные доли процента). Сплавление компонентов производилось в вакууме, в высокочастотной печи. Отжиг также производился в вакууме при температуре электропечи 900—950°С в течение 48 ч. Гомогенность сплавов контролировалась при изучении структуры на металлмикроскопе.

В результате были получены восемь образцов медно-никелевых сплавов, содержащих: 80% Cu; 75% Cu; 65% Cu; 55% Cu; 50% Cu; 45% Cu; 35% Cu; 25% Cu (ат. %). Исследовалась также коррозионная стойкость образцов чистых меди и никеля.

Коррозионная стойкость медно-никелевых сплавов определялась в 10% растворе $H_2SO_4$ при комнатной температуре.

В растворе $H_2SO_4$ в присутствии кислорода воздуха медь растворяется быстрее, чем никель. Исследования коррозионной стойкости производились весовым методом в течение длительного времени — 1600 час.

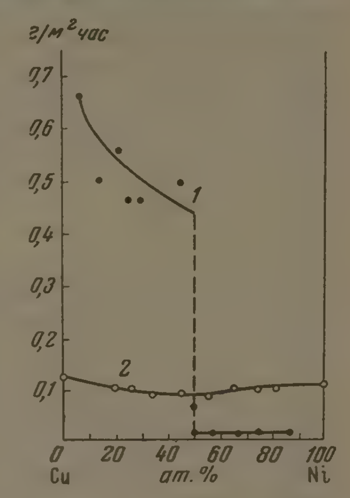



Рис. 1. Зависимость потери веса сплавов от состава: *1* — в растворе $NH_4OH$ (уд. вес 0,95); *2* — в 10% растворе $H_2SO_4$

Коррозионные потери, выраженные в *г/м² час* в зависимости от состава сплава представлены на рис. 1 кривая *2*.

Как видно из рисунка, получаются небольшие, малоизменяющиеся в зависимости от состава Cu—Ni сплавов, величины коррозионных потерь, указывающие на отсутствие границ коррозионной стойкости в 10% растворе $H_2SO_4$.

Результаты анализов растворов после коррозионных испытаний приведены в таблице.

| Состав медно-никелевых сплавов, ат. % Cu | Потери в весе после коррозии | Количество по расчету | | Количество по анализу | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Cu | Ni | Cu | Ni |
| 100 | 0,0668 | 0,0668 | — | 0,065 | |
| 80 | 0,03 | 0,025 | 0,005 | 0,025 | 0,002 |
| 75 | 0,027 | 0,020 | 0,007 | 0,018 | 0,006 |
| 65 | 0,0116 | 0,0079 | 0,0035 | 0,006 | 0,004 |
| 55 | 0,0147 | 0,0084 | 0,0063 | 0,008 | 0,009 |
| 50 | 0,0216 | 0,0112 | 0,0104 | 0,0035 | 0,017 |
| 45 | 0,0470 | 0,22 | 0,025 | 0,022 | 0,023 |
| 35 | 0,0282 | 0,0104 | 0,0178 | 0,008 | 0,020 |
| 25 | 0,0372 | 0,0099 | 0,0273 | 0,010 | 0,025 |
| 0 | 0,0358 | — | 0,0358 | — | 0,040 |

Из приведенных данных следует, что количество компонентов, перешедших в раствор, соответствует отношению количеств меди и никеля в корродируемом сплаве.

Аналогичные данные были получены В. В. Скорчеллетти [2] при изучении коррозионной стойкости Cu—Ni сплавов в растворе $NH_4OH$

На основании полученных данных проведенного исследования механиз растворения медно-никелевых сплавов можно представить следующи образом. При растворении медн никелевых сплавов, в состав кот рых входят компоненты с близкими х мическими свойствами, вначале може происходить переход одного из оки лившихся компонентов в раство что приводит к разрушению кри таллической ячейки твердого ра твора и потерь связи с ней атомо стойкого компонента, которые в ра творе могут начать растворяться. только в соответствующей среде, которой будут коррозионно стойки ми сплавы с определенным соотн шением стойких и нестойких ком понентов, может проявиться границ коррозионной стойкости.

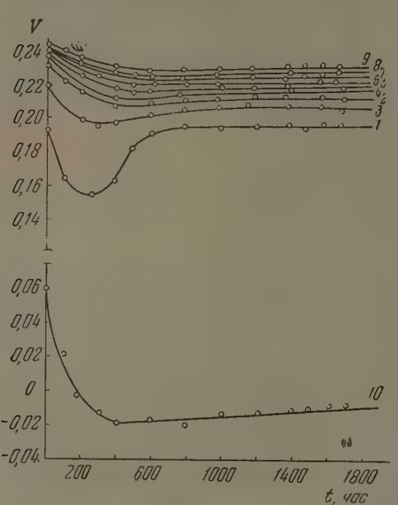



Рис. 2. Кривые потенциал — время в 10% $H_2SO_4$; *1*—100% Cu; *2* — сплав 80 ат.% Cu; *3*—сплав 75 ат.% Cu; *4*—сплав 65 ат.% Cu; *5* —сплав 55 ат.% Cu; *6*—сплав 50 ат.% Cu; *7* — сплав 45 ат. % Cu; *8* — сплав 35 ат. % Cu; *9*—сплав 25 ат.% Cu; 10—100% Ni

Такой механизм растворения ука зывает на то, что коррозионна стойкость сплавов, в состав которы входят компоненты с близкими хим ческими свойствами и у которых пра тически отсутствует диффузия атомо компонентов в сплаве, при комнатно температуре обуславливается не з счет образования различной величин антикоррозионного поверхностно слоя, связанного с перегруппировкой атомов в поверхностном сло как у исследованных нами ранее легкоплавких сплавов, а за счет вну ренней пассивности сплава или образования на границе сплав—раство барьера из остающихся на поверхности атомов стойкого компонента или сплава после растворения атомов нестойкого компонента. В этом случае проявление границ коррозионной стойкости можно рассматривать с точки зрения теории Таммана [5]. Измерения потенциалов кор-

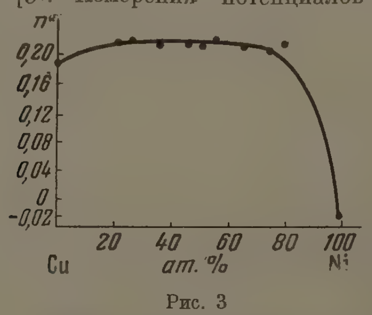



Рис. 3

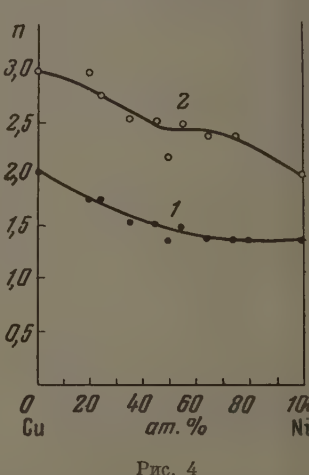



Рис. 4

Рис. 3. Зависимость установившегося потенциала от состава сплава в 10% $H_2S$
Рис. 4. Зависимость толщины разрыхленного поверхностного слоя от состава сплав *1* — до коррозии; *2* — после коррозии в 10% $H_2SO_4$

родирующих медно-никелевых сплавов производились в 10% $H_2SO$ одновременно с коррозионными испытаниями*.

* Методика измерений описана в предыдущих статьях.

Результаты измерений потенциалов во времени представлены на рис. а в зависимости от состава сплавов на рис. 3.

Кривая потенциалов корродирующих сплавов в зависимости от тава в 10% $H_2SO_4$ не имеет резких перегибов, что также указывает отсутствие границы коррозионной стойкости.

Толщину разрыхленного поверхностного слоя у медно-никелевых лавов до и после коррозии определяли на основании измерения микроердости поверхности сплава при различных нагрузках.

Результаты измерения толщины разрыхленного поверхностного слоя дно-никелевых сплавов до и после коррозии показаны на рис. 4. Как дно, толщина разрыхленного поверхностного слоя после коррозии 10% $H_2SO_4$ увеличивается равномерно у всех составов сплавов до -3 μ.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована коррозионная стойкость медно-никелевых твердых створов в 10% растворе $H_2SO_4$, при комнатной температуре, весовым тодом. Одновременно произведены измерения потенциалов корродиющих сплавов и толщины разрыхленного поверхностного слоя до после коррозии. В 10% растворе $H_2SO_4$ в присутствии кислорода возха получены небольшие величины коррозионных потерь, которые зависимости от состава медно-никелевых сплавов незначительно измеются, что указывает на отсутствие границы коррозионной стойкости. о подтверждается также измерениями потенциалов корродирующих лавов. Толщина разрыхленного поверхностного слоя после коррозии еличилась до 2—3 μ.

2. Результаты анализов растворов после коррозии показывают, что личество компонентов, перешедших в раствор, соответствует отнонию количеств меди и никеля в корродируемом сплаве. Растворение дно-никелевых сплавов может происходить вследствие разрушения крилической решетки сплава и перехода обоих компонентов в раствор.

3. Границы коррозионной стойкости таких сплавов могут проявляться и определенном соотношении компонентов в сплаве за счет внутренней ссивности или образования на границе сплав — раствор барьера из скольких атомных слоев стойкого компонента или сплава после растворния атомов нестойкого компонента.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
11.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

Н. И. Грацианский и М. Л. Каплан, Журн. физ. химии, 30, 651, 1956.
L. Nowak, Zs. anorg. u. allg. Chem., 113, 1, 1920. В. В. Скорчеллетти и А. И. Шультин, Химическое разрушение металлов, ОНТИ, 1934, тр. 81.
Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Собрание избранных работ Н. С. Курнакова, т. II, ГОНТИ, 1939, стр. 45. W. Guertler u. G. Tamman, Zs. anorg. allg. Chem., 52, 25, 1907. V. E. Tafel, Metallurgie, 5, 348, 1908. H. Lange, Ann. Phys., 76, 482, 1925. A. Sacklowski, Ann. Phys., 77, 260, 1925.
Н. С. Курнаков и Я. Рапке. Собрание избранных работ Н. С. Курнакова, т. II, ГОНТИ, 1939, стр. 242. S. Wologdiné, Revue de Métallurgie, 36, 1907. К. А. Осипов, ДАН, 53, 821, 1946.
G. Tamman, Zs. anorg. u. allg. Chem., 107, 1, 289, 1919.

## STUDIES ON THE RESISTANCE OF SOLID METALLIC SOLUTIONS TO CORROSION

### V. THE SYSTEM Cn—NI.

***N. N. Gratsianskiĭ*** **and** ***I. A. Gutsev*** *(Kiev)*

Summary

The resistance to corrosion at room temperature of solid solutions of Cu — Ni in 10% $H_2SO_4$ solution was studied by weight loss measurements. Concurrently determinations were made of the corrosing alloy potentials and of the thickness of the loosened layer before and after corrosion. The corrosion losses in the aforementioned solution are little affected by the composition of the alloy and no boundary of corrosion stability makes its appearance. Analysis of the solutions subsequent to the corrosion tests showed that the alloy components in the solution were present in amounts corresponding to their ratio in the corrosing alloy.

A boundary of corrosion stability of such alloys may appear at a certain ratio of the components owing to the inner passivity of the alloy or the formation at the boundary of a barrier of stable component atoms after dissolution of the atoms of the unstable component.

# О ТАУТОМЕРИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## IV. СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДОВ И СУЛЬФАНИЛАМИДОВ РЯДА ТИАЗОЛА И ТИАДИАЗОЛА

*Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский, Н. М. Воронина и В. В. Кушкин*

В одной из предыдущих статей [1] было отмечено, что существование или γ-аминопроизводных гетероциклического ряда в аминоформе, дозанное, в частности, с помощью спектров, может быть объяснено при ссмотрении амино-иминного таутомерного равновесия, как равнослия кислотно-основного характера.

$$\diagdown N{=}C{-}NH_2 \quad (1) \qquad \diagdown N(H){-}C{=}NH \quad (2)$$

ік указывалось в [1], различные химические [2] и физико-химические , 3, 4] данные показывают, что внекольцевой атом азота в иминной таумерной форме (2) обладает значительно более резко выраженной спобностью присоединять и удерживать протон (обладает бóльшими сновными» свойствами) по сравнению с кольцевым атомом азота как иинной, так и аминной таутомерных форм, благодаря чему равновесие жду аминной и иминной формами всегда сильно смещено в сторону рвой формы.

В соответствии с этими взглядами надо было ожидать, что изменение новных свойств внекольцевого азота в сторону их снижения приведет такому соотношению основностей этого и кольцевого атомов азота, оторое сделает в равной степени или более вероятным существование единения в имино-, а не амино-форме.

Такое изменение основности внекольцевого атома азота можно было ссчитывать достигнуть замещением одного из атомов водорода амигруппы на электроотрицательные группы типа кислотных остатков.

Ранее [5] нами уже рассматривались спектры и строение ацетилированных амив ряда тиазола, причем было показано, что 2-ацетиламинотиазолы имеют амино-, не имино-строение*. Очевидно, ацетильная группа обладает слишком слабым снижающим основность («ацидифицирующим») действием, чтобы существенно изменить отношение между основностями двух атомов азота в молекуле в пользу кольцевого ота. Полученный результат мог быть вполне согласован с фактом относительно небольшой силы уксусной кислоты, и следовательно, относительно слабого электрорицательного характера ацетильной группы.

В данной работе были исследованы амиды значительно более сильной нзолсульфокислоты и ее производного — сульфаниловой кислоты. читывая высокую кислотность бензолсульфокислоты ($K = 2 \cdot 10^{-1}$) ожно было ожидать, что в гетероциклических амидах этой кислоты, вно как и в амидах сульфаниловой кислоты, амидный атом азота будет бладать в такой степени пониженными основными свойствами, что устой-

* Сообщенный в указанной работе [5] факт присутствия нескольких процентов иинной таутомерной формы в спиртовом растворе 2-ацетиламинотиазола в дальйшем при повторных измерениях не подтвердился.

чивым станет имидное строение, соответствующее иминной таутомерной форме, не наблюдавшейся у гетероциклических аминов и их производных, потенциально способных к таутомерии.

Подтверждение этого предположения представляет большой интерес с точки зрения проверки правильности приложения теории кислотно-основного равновесия к амино-иминному таутомерному равновесию. Вместе с тем изучение строения указанных соединений имеет большое значение и потому, что соответствующие гетероциклические амиды сульфаниловой кислоты составляют обширный класс важнейших химиотерапевтических препаратов — сульфаниламидов, имеющих широкое практическое применение.

Вопрос о строении сульфаниламидов неоднократно подвергался обсуждению в связи с изучением зависимости между химическим строением и химиотерапевтическим действием. Первоначальные данные, относящиеся к химическим свойствам 2-сульфаниламидопиридина и других сульфаниламидов, позволили ряду исследователей [6—8] сделать вывод об аминостроении [3] этих соединений

$$\diagdown N{=}C{-}NH{-}SO_2{-}C_6H_4NH_2 \quad (3) \qquad \diagdown N(H){-}C{=}N{-}SO_2C_6H_4NH_2 \quad (4)$$

Эта точка зрения до настоящего времени является наиболее распространенной. Вместе с тем в других работах указывалось на недостаточность и неправильность такого представления. Так, Шеперд с сотрудниками [9], Скуди [10], Андьял и Варбуртон [11], используя ультрафиолетовые спектры, показали, что сульфаниламидотиазол находится в растворах в основном в имидоформе (4), в то время как сульфаниламидопиридин представляет собой в этих условиях смесь двух таутомерных форм. Однако Машка с сотрудниками [12, 13], изучая ультрафиолетовые спектры ряда бензолсульфонамидов и сульфаниламидов, рассматривает эти соединения как аминопроизводные.

Таким образом, хотя по некоторым данным, действительно, наличие сульфонильной группы, связанной с внекольцевым атомом азота, способствует переходу молекул соответствующих производных гетероциклических аминов в иминоформу, строение этих производных нуждается в дополнительном исследовании, ибо по этому вопросу имеются противоположные точки зрения и полученные к настоящему времени данные не всегда являются достаточно убедительными.

Следует также отметить, что эти данные относятся лишь к сульфаниламидам и не касаются строения бензолсульфонамидов, не обладающих в связи с заменой $n$-$NH_2$-группы на H бактериостатической активностью. Для изучения связи между строением и биологическим действием важно знать, имеются ли принципиальные отличия в строении активных сульфаниламидов и неактивных бензолсульфонамидов.

В литературе отсутствуют работы, посвященные изучению строения рассматриваемых соединений в кристаллическом состоянии.

Все эти вопросы послужили поводом для проведения спектроскопического исследования строения бензолсульфонамидов и сульфаниламидов как в кристаллическом состоянии, так и в растворах. В настоящей статье рассмотрены производные ряда тиазола и тиадиазола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выводы о строении соединений, способных к таутомерии, были получены в работе при сопоставлении данных инфракрасных и ультрафиолетовых спектров поглощения самих исследуемых соединений и их метильных производных с закрепленным строением, отвечающим той или иной таутомерной форме.

Инфракрасные спектры поглощения были получены с помощью инфракрасного регистрирующего спектрометра ИКС-11 в области от 2,5 до 14 μ, ультрафиолетовые спектры — с помощью спектрофотометра СФ-4. Методика и условия съемки описаны нами в предыдущих статьях [1, 14].

Ниже приводится таблица формул исследованных соединений и краткое описание методов синтеза. Некоторые соединения, в особенности ряда тиадиазола, еще не описаны в литературе. Для этих соединений приведены анализы на азот.

2-Бензолсульфонимидотиазолин-(4) (1) получен конденсацией бензолсульфохлорида с 2-аминотиазолом в пиридине. Т. пл. 170° (лит. [15] : 170°).

I. NH; $=NSO_2C_6H_5$; S

X. N—NH; $CH_3$—; $=NSO_2C_6H_5$; S

II. N; $—N(CH_3)SO_2C_6H_5$; S

XI. N—N; $CH_3$—; $—N(CH_3)SO_2C_6H_5$; S

III. $NCH_3$; $=NSO_2C_6H_5$; S

XII. N—$NCH_3$; $CH_3$—; $=NSO_2C_6H_5$; S

IV. NH; $=NSO_2C_6H_4NH_2$; S

XIII. N—NH; $CH_3$—; $=NSO_2C_6H_4NH_2$; S

V. N; $N(CH_3)SO_2C_6H_4NH_2$; S

XIV. N—N; $CH_3$—; $—N(CH_3)SO_2C_6H_4NH_2$; S

VI. $NCH_3$; $=NSO_2C_6H_4NH_2$; S

XV. N—$NCH_3$; $CH_3$—; $=NSO_2C_6H_4NH_2$; S

VII. NH; $=NSO_2C_6H_4NHCOCH_3$; S

XVI. N—NH; $CH_3$—; $=NSO_2C_6H_4NHCOCH_3$; S

VIII. N; $—N(CH_3)SO_2C_6H_4NHCOCH_3$; S

XVIII. N—N; $CH_3$—; $—N(CH_3)C_6H_4NHCOCH_3$; S

IX. $NCH_3$; $=NSO_2C_6H_4NHCOCH_3$; S

XVIII. N—$NCH_3$; $CH_3$—; $=NSO_2C_6H_4NHCOCH_3$; S

2-Бензолсульфонметиламидотиазол (II) получен при метилировании продукта диазометаном в эфире. При этом образуются два вещества: в эфире растворимый одукт (II) с т. пл. 80—81° (найдено %: N 11.18, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$, вычислено %: N 11,01) в эфире нерастворимый 2-бензолсульфонимидо-3-метил-тиазолин-(4) (III), т. пл. 9—181° (лит.: 182°). Последний был получен также при метилировании соединения диметилсульфатом или при конденсации бензолсульфохлорида с 2-имино-3-метил-азолином -(4).

Норсульфазол (IV) и его ацетильное производное (VII) имели постоянные т. пл., ответствующие т. пл., указанным для этих веществ в литературе [16] (200—202 и 6—257°).

2-Сульфанилметиламидотиазол (V) т. пл. 110° и 2-сульфанилимидо-3-метил-тиазолин-(4) (VI), т. пл. 246—247° образуются при метилировании норсульфазола (IV) диазометаном. Вещество VI было также получено при метилировании норсульфазола диметилсульфатом в щелочной среде. Продукт, тождественный с веществом (V), получен конденсацией 2-метиламинотиазола с *n*-ацетиламинобензолсульфохлоридом в пиридине с последующим гидролизом щелочью образовавшегося ацетильного производного (VII), имеющего т. пл. 270—272°.

Ацетиламинобензолсульфонимидо-3-метилтиазолин-(4) (IX) получен конденсацией 2-имино-3-метилтиазолина (4) с *n*-ацетиламинобензолсульфохлоридом. Т. пл. 261—263° (лит.: 266—268°) [17].

2-Бензолсульфонимидо-5-метил-1,3-4-тиадиазолин-(4) (X) получен конденсацией 2-амино-5-метил-1, 3, 4-тиадиазола с бензолсульфохлоридом в пиридине, т. пл. 178—179°. Найдено: % N 16,01. $C_9H_9N_3O_2S_2$. Вычислено: % N 16, 46.

2-Бензолсульфонметиламидо-5-метил-1, 3, 4-тиадиазол получен при конденсации 2-метиламино-5-метил-1, 3, 4-тиадиазола с бензолсульфохлоридом в пиридине, т. пл. 74—75°. Найдено: % N 15,61. $C_{10}H_{11}O_2N_3S$. Вычислено: % N 15,60.

2-Бензолсульфонимидо-3,5-диметил-1, 3, 4-тиадиазолин-(4) (XII) получен конденсацией. 2-имино-3,5-диметил-1, 3, 4-тиадиазолина (4) в пиридине с бензолсульфохлоридом, т. пл. 107—108°. Найдено: % N 15, 30. $C_{10}H_{11}O_2N_3S_2$. Вычислено: % N 15,60.

2-Сульфанилимидо-5-метил-1, 3, 4-тиадиазолин-(4) (XIII) имел т. пл. 219—220 (лит. [18]: т. пл. 208—209°) ацетильное производное—2-(*n*-ацетиламинобензолсульф-амидо)-5-метил-1, 3, 4-тиадиазолин-(4] (XVI) плавилось при 237—238° (лит. [18] :238°).

При конденсации с *n*-ацетиламинобензолсульфохлоридом в пиридине 2-метиламино-5-метил-1, 3, 4-тиадиазолин дает 2-(*n*-ацетиламинобензол-метиламидо)-5-метил-1, 3, 4-тиадиазол (XVII) с т. пл. 174—176°. Найдено: % N 16,62. $C_{12}H_{14}O_3N_4S_2$. Вычислено: % N 17,17. При гидролизе 5% серной кислотой получен амид (XIV), который после перекристаллизации показал т. пл. 128—129°. Найдено: % N 19, 60. $C_{10}H_{12}O_2N_4S$. Вычислено: % N 19,70.

2-(*n*-сульфанилимидо)-3,5-диметил-1,3,4-тиадиазолин-(4) (XV) получен метилированием диметилсульфатом в щелочной среде соединения (X). Т. пл. 161—162°. Найдено % N 19,77. $C_{10}H_{12}O_2N_4S_2$. Вычислено: % N 19,70.

Соединение (XVIII), 2-(*n*-ацетиламинобензолсульфамидо)-3,5-диметил-1,3,4-тиадиазолин-(4), получено конденсацией *n*-ацетиламинобензолсульфохлорида с 2-имино-3,5-диметил-1, 3, 4-тиадиазолином-(4). Т. пл. 194—195°. Найдено: % N 17,13 $C_{12}H_1$ :$O_3N_4S_2$. Вычислено: % N 17,17.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление инфракрасных спектров кристаллических метилированных производных 2-бензолсульфонамидов и 2-сульфаниламидов тиазола и тиадиазола, отвечающих двум возможным таутомерным формам этих амидов, позволяет выделить полосы поглощения, характерные для амидной и имидной таутомерных форм. Наиболее полезной для этой цели спектральной областью оказалась область 9,5—12 μ, в которой различие амидо- и имидосоединений наиболее четкое и закономерное.

Для всех имидосоединений закрепленного строения (метилированные по азоту ядра производные) характерным является отсутствие существенных полос поглощения на участках от 9,5 до 10,5 μ и от 11 до 12 μ и наличие сильной полосы поглощения в интервале 10,5—11 μ (рис. 1, 2, 3). Для всех закрепленных амидосоединений (метилированные в боковую цепь производные) характерно, наоборот, наличие интенсивных полос поглощения в областях 9,5—10 μ и 11,5—12 μ и отсутствие существенного поглощения от 10 до 11,5 μ.

Важно, что эти особенности в спектрах повторяются независимо от того введена ли амино-или ацетиламиногруппа в *n*-положение бензольного кольца или нет и имеем ли мы дело с сульфонамидом ряда тиазола или тиадиазола. Очевидно, полосы поглощения в этой области связаны именно с группировками —N=C—N—$SO_2$R (полосы 1020—1040' *см* и 860—850 *см*$^{-1}$) и —N—C=N—$SO_2$R (полосы при 915—940 *см*$^{-1}$).

Из других полос на основании имеющихся литературных данных полосы в области 1160 *см*$^{-1}$ (1150—1170 *см*$^{-1}$ для различных веществ) и в области 1350 *см*$^{-1}$ (1300—1360 *см*$^{-1}$) могут быть отнесены к симметричному и антисимметричному колебанию группы $SO_2$. [19]. Полосы в области 1500—1600 *см*

носятся, очевидно, к системам двойных связей в ядрах тиазола или адиазола. В спектрах сульфаниламидных производных наблюдаются,

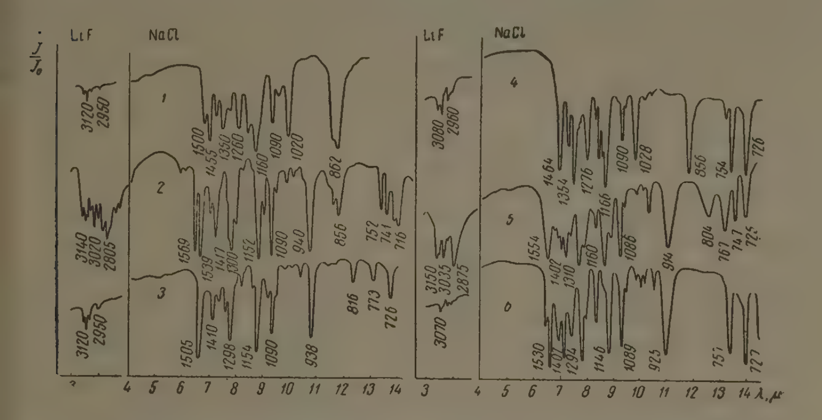


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения: *1*—2-бензолсульфонметила амидотиазола (II); *2*—2-бензолсульфонимидотиазолина (I); *3*—2-бензолсульфонимидо-3-метилтиазолина (III); *4*—2-бензолсульфонметиламидо-5-метилтиадиазола (XI); *5*—2-бензолсульфонимидо-5-метилтиадиазолина (X); *6*—2-бензолсульфонимидо-3,5-диметилтиадиазолина (XII) (все в кристаллическом состоянии)

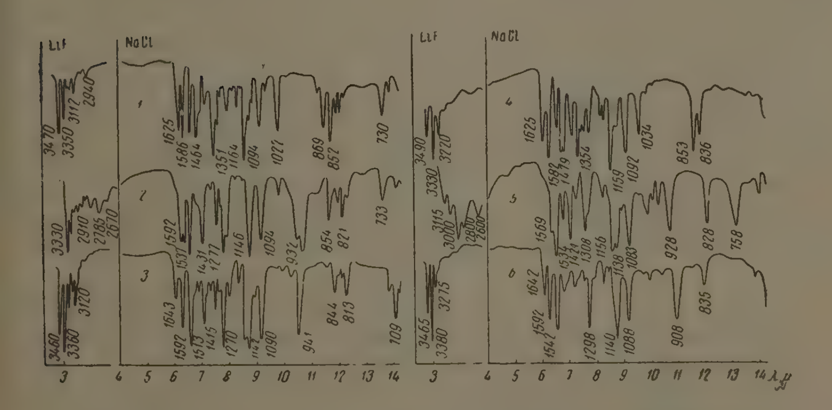


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения: *1*—2-сульфанилметиламидотиазола (V), *2*—2-сульфанилимидотиазолина (IV); *3*—2-сульфанилимидо-3-метилтиазолина (VI); *4*—2-сульфанилметиламидо-5-метилтиадиазола (XIV), *5*—2-сульфанилимидо-5-метил- тиадиазолина (XIII); *6*—2-сульфанилимидо-3,5-диметилтиадиазолина (XV) (все в кристаллическом состоянии)

естественно, характерные полосы аминогруппы (валентные полосы в области 3450—3260 $см^{-1}$ и деформационные — при 1620—1640 $см^{-1}$), в ацетиламинобензолсульфамидах — полосы карбонильной группы ацетильного остатка при 1670—1690 $см^{-1}$.

Полученные спектральные данные для метилированных производных закрепленного строения были сопоставлены нами с данными для самих

бензолсульфонамидов и сульфаниламидов тиазола и тиадиазола. При этом четко обнаруживается, что соответствующие амиды повторяют в спектрах все особенности, наблюдавшиеся для закрепленных имидопроизводных (рис. 1 и 2). В спектрах сульфамидов тиазола и тиадиазола имеется интенсивная, характерная для имидо-форм, полоса в области 10,5—11 μ (932 — 950 $см^{-1}$ для производных тиазола и 914—928 $см^{-1}$ — для производных тиадиазола). Общий вид спектров амидов (2-бензолсульфонамидотиазол, 2-сульфаниламидотиазол, 2-бензолсульфонамидо-5-метилтиадиазол и др.) хорошо совпадает и в других спектральных областях со спектрами соответствующих закрепленных имидов и заметно отличается от спектров закрепленных амидов.

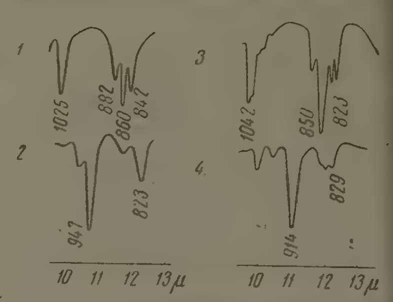



Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения в области 9,5—12,5 μ: *1*—2-ацетиламинобензолсульфонметиламидотиазола (VIII); *2* — 2-ацетиламинобензолсульфонимидо-3-метилтиазолина (IX), *3* — 2-ацетиламинобензолсульфонметиламидо-5-метилтиадиазола (XVII), *4*—2-ацетиламинобензолсульфонимидо-3,5-ди-метилтиадиазола (XVIII) (все в кристаллическом состоянии)

Конечно, замена атома водорода на метильную группу отражается в инфракрасных спектрах, однако это изменение затрагивает лишь отдельные участки спектра.

Изменение в спектрах при переходе от метилированных производных к неметилированным амидам проявляется наиболее заметно в сульфаниламидах в области 3000——3450 $см^{-1}$ и области 1620—1640 $см^{-1}$, т. е. в области валентных колебаний N — H связей и деформационных колебаний группы $NH_2$. Вместо системы трех полос в области валентных колебаний N—H (3465—3490, 3330—3380 и 3220 — 3275 $см^{-1}$) в метилированных сульфаниламидах 5-метилтиадиазола в самом сульфаниламиде 5-метилтиадиазола появляются размытые полосы 2600, 2800, 2875, 3000, 3115 $см^{-1}$. Аналогичные размытые полосы при 2660, 2785, 2910 $см^{-1}$ характерны и для сульфаниламида тиазола. По-видимому, той же причиной обусловлено и смещение полосы деформационного колебания группы $NH_2$— вместо нормального положения σ $NH_2$ в N′-метил- и N′-метилпроизводных (1620—1640 $см^{-1}$) полоса в сульфаниламидах в этой области отсутствует, смещаясь в область 1590 — 1570 $см^{-1}$.

Эти данные позволяют считать, что в кристаллах между молекулами сульфаниламидов имеется весьма значительное межмолекулярное взаимодействие за счет образования водородных связей, причем в образовании этих связей участвуют как атомы водорода при кольцевом азоте, так и атомы водорода аминогруппы сульфанильного остатка.

Таким образом, с помощью инфракрасных спектров удается показать, что введение в аминогруппу гетероциклических аминов такой сильно ацидифицирующей группы, как сульфонилгруппа (—$SO_2$—), приводит к существованию образующихся сульфонамидов в кристаллическом состоянии в имидо-форме, причем такое строение наблюдается независимо от того, имеется ли в *n*-положении ароматического ядра амино-или ацетиламиногруппа или нет.

На основании некоторых приведенных выше литературных данных [9, 11] можно было полагать, что и в растворах сульфонамиды тиазола и тиадиазола существуют как соединения, имеющие имидостроение.

Мы сочли целесообразным повторить и дополнить соответствующие измерения в растворах. Полученные нами спектры поглощения в ультрафиолетовой области представлены на рис. 4—8.

При сопоставлении ультрафиолетовых спектров растворов (в спирте) самих сульфонамидов и их метилированных производных видно большое сходство в спектрах сульфонамидов и соответствующих метилированных по азоту ядра производных и существенное отличие от спектров производных метилированных по аминному азоту. Эта закономерность наи-

нее четко проявляется для бензолсульфонамидов как тиазола, так адиазола (рис. 4) и достаточно заметно выражена в случае сульфанил- цетилсульфаниламидов тиазола (рис. 5). Для сульфаниламидов и аце- сульфаниламидов тиадиазола ультрафиолетовые спектры метильных оизводных (закрепленные амидо- и имидо-формы) отличаются весьма ло (рис. 5), поэтому говорить здесь о близости спектров и строения

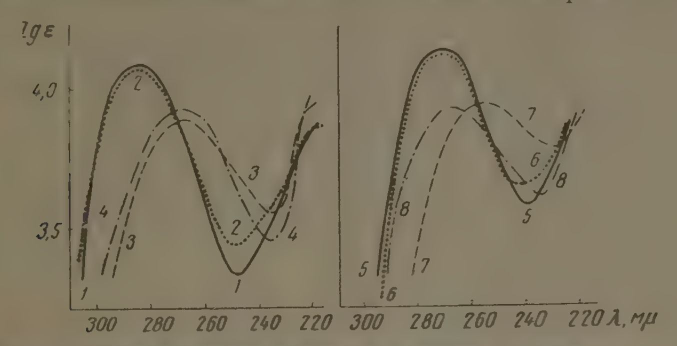



Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1*—2-бензолсульфонимидотиазолина (I); *2*—2-бензолсульфономидо-3-метилтиазолина (III); *3*—2-бензолсульфонметиламидотиазола (II) (все в спирте); *4*—2-бензолсульфонимидотиазолина (II) (в 0,1*N* NaOH); *5* — 2-бензолсульфонимидо-5-метилтиадиазолина (X); *6* — 2-бензолсульфонимидо-3,5-диметилтиадиазолина (XII); *7*—2-бензолсульфонметиламидо-5-метилтиадиазола (XI) (все в спирте); *8* — 2-бензолсульфонимидо-5-метилтиадиазолина (XI) (в 0,1*N* NaOH).

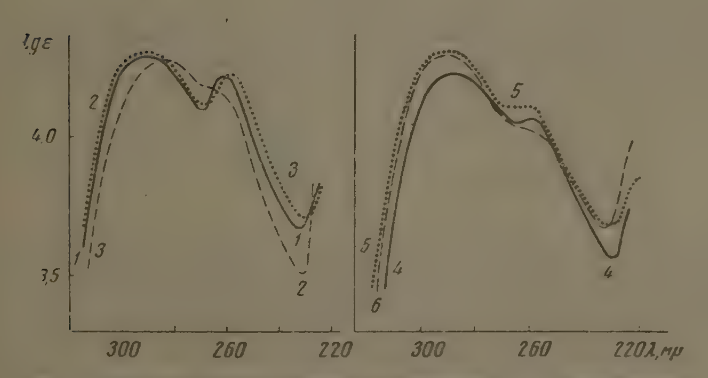



Рис. 5. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* — 2-сульфанилимидотиазолина (IV); *2* — 2-сульфанилимидо-3-метилтиазолина (VI); *3* — 2-сульфанилметиламидотиазола (V); *4* — сульфанилимидо-5-метилтиадиазолина (XIII); *5*—2-сульфанилимидо-3, 5-диметилтиадиазолина (XV); *6*—2-сульфанилметиламидо-5-метилтиадиазола (XIV)

льфаниламидов и их метилированных по азоту кольца производных **кно лишь с известной осторожностью.**

Таким образом в растворах, так же как и в твердом, кристаллическом тоянии сульфонамиды тиазола и, по-видимому, тиадиазола имеют **идостроение.**

Конечно, полученные спектры не позволяют исключить возможность ержания в растворе небольших количеств другой — амидной тауто-

мерной формы, однако эта форма если и присутствует в растворе, то в таких количествах, которые не могут быть обнаружены с помощью ультрафиолетовых спектров.

Большой интерес представляет вопрос о строении сульфонамидов в кислых и основных растворах, т. е. вопрос о возможности солеобразования для этих соединений и строении образующихся солей.

Проведенные измерения показали, что в ультрафиолетовых спектрах бензолсульфонамидов тиазола и тиадиазола в щелочной среде (0,1 *N* NaOH) полоса поглощения уменьшается по интенсивности и смещается в сторону коротких волн. Если сравнить положение полосы с полосой метилированных в аминогруппу бензолсульфамидов, то для тиазольных производных эти полосы оказываются очень близкими, для тиадиазольных — существенно отличаются по длине волны (рис. 4).

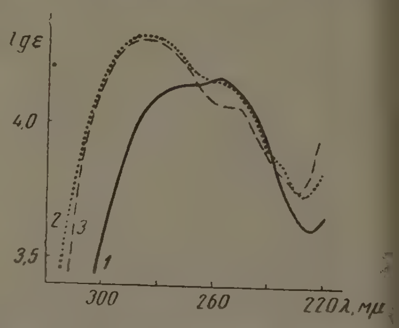


Рис. 6. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* — 2-сульфанилимидо-5-метилтиадиазолина (XIII); *2* — 2-сульфанилимидо- 3,5- диметилтиадиазолина (XV); *3* — 2-сульфанилметиламидо-5-метилтиадиазола (XIV) (все в 0,1 *N* NaOH)

Очевидно, в щелочной среде идет отщепление протона от азота в положении 3 с образованием соответствующего аниона. Образующийся анион в ряду тиазола близок по строению к амидной закрепленной форме, т. е. отрицательный заряд иона сосредотачивается в основном на внекольцевом атоме азота.

В ряду тиадиазола наблюдаемый результат можно пытаться интерпретировать как следствие промежуточного строения иона, в котором отрицательный заряд сосредоточен не только на внекольцевом атоме азота, но и частично — на азоте кольца (6). Это представление находится в соответствии с положением об увеличении кислотных свойств гетероциклического ядра с возрастанием количества атомов азота в цикле [20]

S, N — $\bar{N}$—$SO_2C_6H_5$ (5) S, N — $\bar{N}$—$SO_2C_6H_5$ (6)

На основании спектральных данных нельзя сказать, где сосредотачивается отрицательный заряд аниона в случае соединений, имеющих аминогруппу в *n*-положении бензольного ядра; спектр соли заметно отличен как от закрепленной амидо-, так и имидоформы (имеющих к тому же в случае производных тиадиазола вообще очень близкие спектры) (рис. 6).

Солеобразование в кислой среде, связанное с присоединением протона к молекуле и образованием катиона, не происходит (или происходит в очень малой степени) в случае бензолсульфонамидов и ацетиламинобензолсульфонамидов ряда тиадиазола (рис. 7).

Сульфонамиды ряда тиазола в этом отношении проявляют несколько отличные свойства — в кислой среде в спектрах наблюдается вполне заметное отличие — например, в ацетиламинобензолсульфамидотиазоле длинноволновая полоса возрастает по интенсивности, а коротковолновая падает по сравнению со спектрами в нейтральных растворах (сравним также с [21]). Следовательно, здесь солеобразование происходит в заметной степени. Сопоставление этих данных позволяет прийти к выводу, что имидный атом азота, который мог бы явиться акцептором протона при солеобразовании в ряду сульфамидов тиадиазола является в большей

ıени потерявшим основные свойства (более «кислым»), чем аналогичı атом в молекулах сульфамидов тиазола, где солеобразование идет, видно, по этому атому. Это находится в согласии с уже упоминавшимся ии выше представлением о более «кислых» свойствах тиодиазольного ›а по сравнению с тиазольным, благодаря накоплению атомов азота первом.

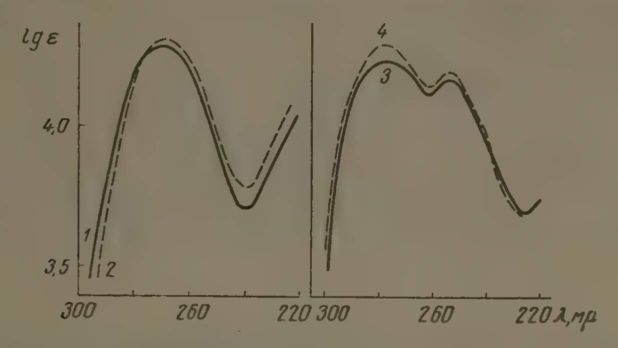



Рис. 7. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1*—2-бензолсульфонимидо-5-метилтиадиазолина (X) (в спирте); *2*—то же в 0,1 *N* соляной кислоте; *3*— 2-ацетиламинобензолсульфонимидо-5-метилтиадиазолина (XVI) (в спирте), *4*—то же в 0,1 *N* соляной кислоте

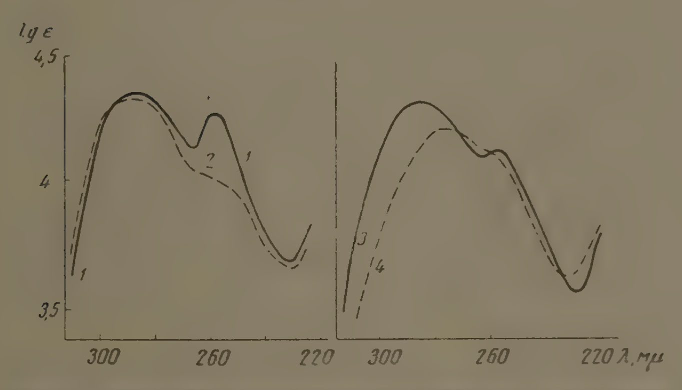



Рис. 8. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* 2-сульфаниламидотиазолина (в спирте) (IV); *2* — то же в 0,1 *N* соляной кислоте; *3*—2-сульфанилимидо-5-метилтиадиазолина (XIII) (в спирте); *4* — то же в 0,1 *N* соляной кислоте

Азот ацетиламиногруппы, судя по данным спектров, не может являться соответствующих производных сульфамидов центром солеобразования кцептором протона), будучи ацидифицирован ацетильной группой, и, -видимому, в какой-то степени, сульфонилгруппой, передающей свое ияние через бензольное ядро.

В противоположность этому в сульфаниламидах как тиазола, так тиадиазола, где имеется свободная аминогруппа сульфанильного остатка, леобразование в кислой среде идет в заметной степени — наблюдается щественное изменение в спектрах при переходе от нейтральных к киым растворам. При этом опять-таки тиазольные и тиадиазольные про-

изводные ведут себя по-разному. В сульфаниламидотиазоле в кислой среде отмечается повышение интенсивности длинноволновой полосы (что наблюдалось в кислой среде и для ацетиламинобензолсульфамида и бензолсульфамида тиазола) и снижение интенсивности коротковолновой полосы (рис. 8).

В сульфаниламидотиадиазоле в этих же условиях, наоборот, интенсивность длинноволновой полосы падает, и она смещается в сторону коротких волн; весь спектр приближается по характеру к спектру ацетиламинобензолсульфамида (рис. 8).

Эти результаты можно рассматривать как указание на то, что присоединение протона в кислой среде к сульфаниламидотиазолу идет как по атому азота аминогруппы сульфанильного остатка, так и по имидному атому азота, в то время как присоединение к сульфаниламидотиадиазолу — только по азоту аминогруппы сульфанильного остатка. Как в одном, так и в другом случае при этом происходит выключение этой аминогруппы из взаимодействия с остальной частью молекулы (как это имеет место и в ацетилированных по аминогруппе сульфаниламидах).

## ВЫВОДЫ

1. При изучении строения бензолсульфонамидов и сульфаниламидов ряда тиазола и тиадиазола с помощью инфракрасных и ультрафиолетовых спектров поглощения выяснено, что исследованные соединения имеют в кристаллическом состоянии и в растворах имидостроение, в противоположность самим гетероциклическим аминам и некоторым другим производным этих аминов, существующим в аминоформе.

2. Полученные данные рассматриваются как подтверждение правильности перенесения закономерностей кислотно-основного равновесия на амино-иминное таутомерное равновесие.

3. С помощью ультрафиолетовых спектров показано, что солеобразование сульфонамидов тиазола и тиадиазола в щелочной среде связано с отщеплением протона от кольцевого атома азота с полным (тиазольные производные) или частичным (тиадиазольные производные) перераспределением отрицательного заряда иона к внекольцевому атому азота.

4. Аналогичным образом установлено, что солеобразование в кислой среде у тиазольных производных идет с присоединением протона не только к *п*-аминогруппе (при наличии ее в молекуле), но и к имидному атому азота. В тиадиазольных производных солеобразование в этих условиях ограничивается лишь присоединением протона к *п*-аминогруппе сульфанильного остатка.

5. Полученные данные показывают, что между сульфонамидами тиазола и тиадиазола наблюдается отличие, обусловленное более «кислыми» свойствами тиадиазольного цикла по сравнению с тиазольным.

Химико-фармацевтический
институт им. С. Орджоникидзе
Москва
Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
11.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Шейнкер, В. В. Кушкин и И. Я. Постовский, Журн. физ. химии, 31, 214, 57.
2. Я. Л. Гольдфарб и Я. Л. Данюшевский, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 154, 1953.
3. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Прянишникова и К. А. Жукова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 145, 1953.
4. S. Angyal, C. Angyal, Journ. Chem. Soc., 1461, 1952.
5. С. Г. Богомолов, Ю. Н. Шейнкер и И. Я. Постовский, ДАН, 93, 277, 1953.

Л. Н. Голдырев и И. Я. Постовский, Журн. прикл. химии, 11,316, 1938.
M. L. Crossley, E. H. Northey, M. E. Hultquist, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 372, 1940.
A. I. Ewins, M. A. Phillips, англ. пат. 530187, Dec. 6, 1940.
R. Shepherd, A. Bratton, K. Blanchard, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 2532, 1942.
Scudi, Science, 91, 486, 1940.
S. Angyal, W. Warburton, Austral. Journ. Sci. Res. A., 4, 93, 1951; Zbl., 1005, 19.5.
A. Maschka, M. Stein, W, Trauer, Monatsh., 84, 1071, 1953.
A. Maschka, M. Stein, W. Trauer, Monatsh., 85, 169, 1954.
Ю. Н. Шейнкер и Ю. Н. Померанцев, Журн. физ. химии, 30, 79, 1956.
R. Dahlbom, T. Ekstrand, Ch. A. 38, 5208, 1944.
K. J. Fosbinder, L. A. Walter, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 2032, 1939.
M. Hartman, J. Druey, Halv. Chim Acta, 24, 536, 1941.
K. A. Jensen, B. Possnig, K. Smith, Ch. A., 38, 1483, 1944.
K. Schreiber, Anal. Chem., 21, 1168, 1949; J. Baxter, J. Cymerman-Caig, J. Willis, Journ. Chem. Soc., 669, 1955.
A. W. Willi, W. Meier, Helv. chim. Acta, 39, 54, 1956.
J. Wanderbelt, L. Doub, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1633, 1944.

---

## ON THE TAUTOMERISM OF SOME HETEROCYCLIC DERIVATIVES.

### V. THE SPECTRA AND STRUCTURE OF BENZENESULFONAMIDES AND SULFADILAMIDES OF THE THIAZOLE AND THIADIAZOLE SERIES

*u. N. Sheinker, I. Ya. Postovskiĭ, N. M. Voronina* and *V. V. Kushkin*
*(Moscow)*

Summary

Considering the amino-imino tautomeric equilibrium from an acid-base equilibrium dpoint, it follows that N-substituted heterocyclic amines should exist in the imino if the substituent group is a sufficiently strong acid residue.

The validity of this assumption was demonstrated on benzenesulfonamides and sullamides of the thiazole and thiadiazole series for which the characteristic structure rding to infra red and ultra violet spectral data both in the crystalline and dissolved es proved to be that of the imide.

The nature of the salt formation in the compounds investigated has been ascertained the aid of their spectra.

---

# О СВЯЗИ МЕЖДУ ДИПОЛЬНЫМ МОМЕНТОМ И ПОВЕРХНОСТНЫМ НАТЯЖЕНИЕМ

*О. А. Осипов и И. К. Шеломов*

В развитии современной теории химии поверхностных явлений исключительно важную роль играют межмолекулярные силы, включающие как электростатические, так и дисперсионные силы взаимодействия.

По Б. В. Ильину полная теория явлений адсорбции, поверхностного натяжения, смачивания построена на базе современных представлений о природе адсорбционной энергии, слагающейся из электростатической, дисперсионной и отталкивательной компонент [1].

Электрическая теория адсорбции, данная Б. В. Ильиным, основывается на представлениях о том, что, с одной стороны, поверхность адсорбента обладает поверхностным электрическим полем, а с другой — что адсорбируемые молекулы в первом приближении могут быть представлены как электрические диполи, обладающие определенными моментами [2, 3].

Ряд фундаментальных работ в этом направлении был проведен В. К. Семенченко [4—7], в которых он количественно показал влияние постоянного дипольного момента на адсорбцию.

П. А. Ребиндер [8] считает, что не только электрические свойства, но и поверхностное натяжение могут служить характеристикой полярности молекулы.

Интересные мысли в этом направлении высказаны Н. А. Трифоновым [9].

В данной работе нами сделана попытка найти количественную связь между поверхностным натяжением и дипольным моментом чистых полярных жидкостей. Рассмотрим жидкость, состоящую из молекул, обладающих собственным дипольным моментом $\mu$. Благодаря взаимной ориентации диполей в жидкости установится некоторое внутреннее поле $E$. Энергия ориентации молекул в этом поле определится как [10]

$$U = \mu E. \quad (1)$$

Величина и характер этого поля определяются структурой жидкости и распределением зарядов в молекуле. Приведенное равенство (1) справедливо для диполей, расположенных достаточно далеко от поверхности жидкости, т. е. от границы раздела соприкасающихся фаз. На поверхности жидкости будут несколько иные условия. Молекула жидкости, находящаяся на поверхности, будет иметь в среднем вдвое меньше себе подобных соседей, по сравнению с молекулой, находящейся в объеме. Если считать, что величина внутреннего локального поля в первом приближении пропорциональна числу дипольных молекул, окружающих данный диполь, то, следовательно, энергия ориентации диполя $U_s$, находящегося на поверхности, будет вдвое меньше энергии ориентации этого же диполя, находящегося в объеме

$$U_s = \frac{U}{2}. \quad (2)$$

Очевидно, что все представления, относящиеся к внутреннему полю, должны быть распространены на поля, создаваемые на границе фаз; иначе говоря, природа поля не меняется.

Энергия ориентации молекул во внутреннем поле связана с дипольным моментом следующим соотношением [11]

$$U = \frac{2}{3}\pi N_0 \mu^2 \frac{d}{M}, \quad (3)$$

где $N_0$ — число Авогадро, $M$ — молекулярный вес, $d$ — плотность, $\mu$ — истинный дипольный момент молекулы рассматриваемой жидкости.

Пользуясь уравнением (3) для энергии ориентации молекул на поверхности; получим

$$U_s = \frac{1}{3}\pi N_0 \mu^2 \frac{d}{M}. \quad (4)$$

чина поверхностного натяжения $\sigma$ будет складываться из поверхностных энергий нтации всех молекул, находящихся на единице поверхности:

$$\sigma = U_s n, \qquad (5)$$

— число молекул на единице поверхности.

Дипольное межмолекулярное взаимодействие будет обуславливать некоторую ь поверхностного натяжения, так как наряду с электростатическими дей-ют и дисперсионные силы. Следовательно, величина поверхностного натяжения $\sigma$ отношении (5) обусловлена только электростатическими силами взаимодействия.

Если $S$ — площадь, занимаемая одной молекулой на поверхности, то

$$n = \frac{1}{S}.$$

ичину площади можно вычислить, приписывая молекуле сферическую му. Тогда объем, занимаемый молекулой, равен

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{M}{dN_0},$$

уда

$$r = \left(\frac{3M}{4\pi N_0 d}\right)^{1/3}$$

$$S = \pi r^2 = \pi\left(\frac{3M}{4\pi N_0 d}\right)^{2/3}. \qquad (6)$$

мбинируя уравнение (5) с уравнениями (4) и (6), получим

$$\sigma = \frac{1}{\pi}\left(\frac{4\pi N_0 d}{M}\right)^{2/3} \frac{\pi}{3} \frac{N_0 d}{M} \mu^2. \qquad (7)$$

ле некоторых алгебраических преобразований и подстановок числен- значений констант получим

$$\mu = 0{,}01640 \left(\frac{M}{d}\right)^{5/6} \sigma^{1/2} \cdot 10^{-18}\, CGSE. \qquad (8)$$

ичина $\delta$ в уравнении (8), как мы отмечали выше, обусловлена только ь электростатическими силами взаимодействия молекул в поверх-тном слое.

Если считать, что поверхностное натяжение $\delta_1$ данной жидкости, еделяемое экспериментально, складывается из поверхностных натя-ний, обусловленных электростатическими $\delta$ и дисперсионными силами т. е. $\delta_1 = \delta + \delta_0$, то уравнение (8) примет следующий вид

$$\mu = 0{,}01640 \left(\frac{M}{d}\right)^{5/6} (\sigma_1 - \sigma_0)^{1/2}\, 10^{-18}\, \text{CGSE}. \qquad (9)$$

не можем выделить ту часть поверхностного натяжения, которая обу-влена дисперсионным эффектом. Следовательно, можно говорить лишь уммарной величине $\delta_1$. Поэтому момент, вычисленный на основании ерений поверхностного натяжения $\delta_1$, должен быть больше истинного ольного момента данной полярной жидкости.

Введем понятие об условном дипольном моменте, который определится иде

$$\mu_у = 0{,}01640 \left(\frac{M}{d}\right)^{5/6} \sigma_1^{1/2}. \qquad (10)$$

$\mu_у$ — условный момент, $\delta_1$ — суммарная величина поверхностного ижения. Таким моментом должны были бы обладать молекулы ного соединения, если бы между ними вместо дисперсионных сил ствовали силы электростатического взаимодействия. Иначе говоря, определяет полное межмолекулярное взаимодействие, включая и дис-сионный эффект в электростатических единицах.

Как известно, при удлинении углеродной цепи поляризуемость мо-лекул увеличивается, и соответственно этому увеличивается дисперсион-ное взаимодействие. Следовательно, в гомологическом ряду, при одном и том же значении истинного дипольного момента для всего ряда, услов-ный момент, вычисленный по формуле (10), должен расти с увеличением числа углеродных атомов. Стюарт [12] считает, что потенциал взаимо-действия двух молекул растет линейно с ростом числа углеродных атомо в молекуле. Определение условного момента по формуле (10) для не-которых гомологических рядов подтверждает это предположение Стю-арта.

Как видно из нижеприведенных данных (табл. 2), разность межд условным и истинным моментами является линейной функцией числа угле-родных атомов в молекуле

$$\mu_у = \mu = kn + b, \quad (11$$

где $n$ — число углеродных атомов в молекуле (исключая атом углерода входящий в полярную группу), $b$ — константа, характерная для каждог гомологического ряда. Константа $k$ — условный момент, приходящийс на один атом углерода. Она вычислена нами по формуле (10) из условны моментов таких неполярных веществ, как бензол, пентан и другие, у ко-торых весь момент обусловлен только лишь дисперсионными силами Величина ее при 20° равна 0,61 и несколько уменьшается при повыше-нии температуры. Например, вычисленная величина $k$ из условного мо-мента бензола при 10° равна 0,62, а при 60° — 0,59.

Необходимо также отметить, что условные моменты для всех приве-денных в табл. 2 веществ хотя незначительно, но уменьшаются с повы-шением температуры. Например, условный момент этилового спирта пр повышении температуры от 0 до 50° падает от 2,33 до 2,23.

Данные по поверхностному натяжению и плотности взяты нами пр 20° [13, 14]. Как показали наши расчеты, можно пользоваться данным и при других температурах, однако уравнения (10) и (11) дают вполн удовлетворительные результаты при температурах, далеких от крити-ческой.

Константа $b$ зависит от полярной группы, входящей в данную молекул и имеет в основном отрицательный знак. Она, по существу, характеризу влияние полярной группы на бли лежащие атомы углерода. В табл. приведены значения $b$ для некоторы производных жирного ряда.

Таблица 1

**Значения константы $b$ для некоторых производных жирного ряда**

| Ряд | Константа $b$ |
|---|---|
| Сложные эфиры | 0 |
| Одноосновные кислоты | 0 |
| Амины | 0 |
| Одноатомные спирты | —1 |
| Хлористые алкилы | —1 |
| Бромистые алкилы | —0,5 |
| Кетоны | —2 |

Перейдем к рассмотрению нек торого экспериментального матери ла, подтверждающего вышеизложе ное. В табл. 2 приведены значени условных моментов, вычисленны по формуле (10) для представителе следующих гомологических рядо кетоны, карбоновые кислоты, слож ные эфиры, одноатомные спирт хлористые, бромистые алкилы, ами ны. Кроме того, мы приводим знач ния истинных дипольных моменто определенных экспериментально [15], а также величины моментов, выч сленных на основании уравнения (11). В последнем столбце табл. 2 дает разность между условным и истинным значениями моментов.

Приведенные данные показывают, что вычисленные значения исти ных дипольных моментов по нашей формуле удовлетворительно совп дают с опытными данными, за исключением ряда кислот. Это исключени не случайное и может быть объяснено следующим образом.

Таблица 2

| Соединение | $\mu_у$ | μ, выч. по формуле (11) | $\mu_{опытн.}$ | $\mu_у - \mu_{опытн.}$ |
|---|---|---|---|---|
| **Сложные эфиры** | | | | |
| $HCOOCH_3$ | 2,54 | 1,93 | — | 0,61 |
| $CH_3COOCH_3$ | 2,91 | 1,69 | 1,67 | 1,22 |
| $HCOOC_2H_5$ | 3,08 | 1,86 | 1,92 | 1,16 |
| $CH_3COOC_2H_5$ | 3,53 | 1,70 | 1,81 | 1,72 |
| $C_2H_5COOCH_3$ | 3,56 | 1,83 | 1,75 | 1,81 |
| $HCOOC_3H_7$ | 3,70 | 1,87 | 1,89 | 1,81 |
| $CH_3COOC_3H_7$ | 4,22 | 1,87 | 1,80 | 2,42 |
| $C_2H_5COOC_2H_5$ | 4,21 | 1,77 | 1,74 | 2,47 |
| $C_3H_7COOCH_3$ | 4,23 | 1,79 | 1,71 | 2,52 |
| $HCOOC_4H_9$ | 4,33 | 1,89 | 1,88 | 2,45 |
| $CH_3COOC_5H_{11}$ | 5,27 | 1,61 | 1,70 | 2,57 |
| **Хлористые алкилы** | | | | |
| $CH_3Cl$ | 1,88 | 1,88 | 1,86 | 0 |
| *н*-$C_3H_7Cl$ | 3,36 | 2,14 | 2,15 | 1,21 |
| *и*-$C_4H_9Cl$ | 3,72 | 1,89 | 1,96 | 1,76 |
| *и*-$C_5H_{11}Cl$ | 4,33 | 1,89 | 1,92 | 2,40 |
| **Бромистые алкилы** | | | | |
| $C_2H_5Br$ | 2,95 | 2,03 | 2,00 | 0,95 |
| *н*-$C_3H_7Br$ | 3,57 | 2,05 | 2,00 | 1,57 |
| *и*-$C_3H_7Br$ | 3,54 | 2,02 | 2,10 | 1,47 |
| *и*-$C_4H_9Br$ | 4,08 | 1,95 | 1,97 | 3,11 |
| *и*-$C_5H_{11}Br$ | 4,67 | 1,93 | 1,93 | 3,74 |
| **Амины** | | | | |
| $CH_3NH_2$ | 1,81 | 1,20 | 1,23 | 0,57 |
| $C_2H_5NH_2$ | 2,41 | 1,19 | 1,20 | 1,21 |
| $C_3H_7NH_2$ | 3,19 | 1,36 | 1,39 | 1,80 |
| $C_4H_9NH_2$ | 3,64 | 1,20 | — | — |
| $(CH_3)_3N$ | 2,70 | 0,87 | 0,70 | — |
| **Кетоны** | | | | |
| $CH_3COCH_3$ | 2,80 | 2,80 | 2,73 | 0,07 |
| $CH_3COC_2H_5$ | 3,44 | 2,83 | 2,76 | 0,68 |
| $C_2H_5COC_2H_5$ | 3,97 | 2,75 | 2,72 | 1,25 |
| $CH_3COC_3H_7$ | 3,96 | 2,74 | 2,71 | 1,25 |
| $CH_3COC_4H_9$ | 4,62 | 2,79 | 2,80 | 1,82 |
| $CH_7COC_3H_7$ | 5,17 | 2,73 | 2,73 | 2,44 |
| **Карбоновые кислоты** | | | | |
| $HCOOH$ | 2,06 | 2,06 | 1,5—2,1 | |
| $CH_3COOH$ | 2,50 | 1,89 | 1,74 | |
| $C_2H_5COOH$ | 3,08 | 1,86 | 1,73 | |
| *н*-$C_3H_7COOH$ | 3,67 | 1,84 | 0,93 для димера | |
| *и*-$C_3H_8COOH$ | 3,60 | 1,77 | — | |
| *и*-$C_4H_9COOH$ | 4,14 | 1,70 | 0,89 для димера | |
| **Одноатомные спирты** | | | | |
| $CH_3OH$ | 1,30 | 1,70 | 1,69 | 0 |
| $C_2H_5OH$ | 2,30 | 1,69 | 1,69 | 0,61 |
| *н*-$C_3H_7OH$ | 2,92 | 1,70 | 1,66 | 1,26 |
| *и*-$C_3H_7OH$ | 2,84 | 1,62 | 1,65 | 1,19 |
| *н*-$C_4H_9OH$ | 3,51 | 1,68 | 1,66 | 1,85 |
| *и*-$C_4H_9OH$ | 3,48 | 1,65 | 1,74 | 1,73 |
| *н*-$C_5H_{11}OH$ | 3,97 | 1,53 | 1,64 | 2,33 |

На основании рентгено- и электроноскопических данных извест но, что карбоновые кислоты даже в парах, находятся частичн в виде димеров, для которых, начиная с масляной кислоты, дипольны момент занижен почти вдвое [15]. Однако, согласно адсорбционно теории Гиббса, в поверхностном слое должны находиться главным обра зом мономеры, обладающие меньшим значением поверхностного натяже ния, по сравнению с димером, а так как дипольный момент вычислялс нами по поверхностному свойству то следовательно, и результат полу чен для мономера.

Таблица 3

**Соединения с бензольным кольцом**

| Соединение | $\mu_у$ | $\mu_{опытн.}$ |
|---|---|---|
| $C_6H_5NO_2$ | 5,15 | 3,95 |
| *o*-$CH_3C_6H_4NO_2$ | 5,62 | 3,66 |
| $C_6H_5C\langle^O_H$ | 4,89 | 2,75 |
| $C_6H_5F$ | 3,78 | 1,43 |
| $C_6H_5OH$ | 4,20 | 1,56 |
| $C_6H_5Cl$ | 4,57 | 1,55 |
| $C_6H_5NH_2$ | 4,74 | 1,56 |
| $C_6H_5Br$ | 4,80 | 1,52 |
| $C_6H_5OCH_3$ | 4,85 | 1,23 |
| $C_6H_5I$ | 5,25 | 1,30 |
| $C_6H_6$ | 3,70 | 0,0 |

Приведенные экспериментальны данные также показывают, что раз ность между условным и истинны моментами является линейной функ цией числа углеродных атомов в мо лекуле.

Отметим, что полярная группа молекуле оказывает значительно влияние на величину условного мо мента бензольного кольца, как видн из данных табл. 3. Вероятно, здесь кроме величины момента полярно группы, на дисперсионный эффек оказывает влияние и электроотрица тельность элемента. Например, ряду $C_6H_5F$ — $C_6H_5Cl$ — $C_6H_5Br$ — $C_6H_5J$ разность между условным и истинным моментами закономерн увеличивается с уменьшением электроотрицательности атома галогена

В заключение отметим, что уравнение (10) с некоторыми поправкам может быть применимо для установления связи между поверхностны натяжением и дипольным моментом некоторых гетерополярных соеди нений. К этому вопросу мы вернемся позже.

## ВЫВОДЫ

1. На основании рассмотрения электростатического взаимодействи полярных молекул найдено уравнение, связывающее поверхностно натяжение с дипольным моментом, и наличие этой связи проиллюстриро вано на ряде примеров.

2. Введено понятие об условном моменте как величине, определяю щей полное межмолекулярное взаимодействие.

3. Показано, что существует линейная зависимость между число углеродных атомов в молекуле и разностью между условным и истинны моментами.

4. Рассмотрено влияние полярной группы на дисперсионное межмо лекулярное взаимодействие для ряда соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б В. Ильин, Природа адсорбционных сил, ГИТТЛ, М.—Л., 1952, стр. 115.
2. Б. В. Ильин, Молекулярные силы и их электрическая природа, ТИЗ, 1929.
3. Б.. В. Ильин, Журн. прикл. физики, 2, 251, 1925.
4. В. К. Семенченко, Zs. phys. Chem., 129, 176, 1927.
5. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 3, 285, 1932.
6. В. К. Семенчнко, Koll. Zs., 59, 177, 1932.
7. В. К. Семенченко, Колл. журн., 9, 125, 1947.
8. П. А. Ребиндер, Zs. phys, Chem., 129. 163, 1927.
8. Н. А. Трифонов, докторская диссертация, ИОНХ, СССР, 1910.

Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
А. М. Евсеев и В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, 27, 1068, 1953.
Г. Стюарт, Строение молекул, Харьков — Киев, 1957.
Справочник физических, химических и технических величин, 5, 10, М., 1932.
Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 1, 1923.
Ч. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, Ленинград, 1937.

---

## THE RELATION BETWEEN THE DIPOLE MOMENT AND SURFACE TENSION

*O. A. Osipov* and *I. K. Shelomov (Rostov on Don)*

### Summary

Based on considerations of the electrostatic interaction of polar molecules an expres- was found correlating the surface tension and the dipole moment, the existence of a relationship being illustrated on a number of examples.

The concept of apparent moment as a quantity representing the total intermolecular -raction was introduced. A linear relation was shown to exist between the number of -bon atoms in the molecule and the difference between the apparent and actual moments.

The effect of the polar group on the intermolecular dispersion interaction has been -mined for a number of compounds.

---

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СГЛАЖИВАНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКЕ

*С. И. Кричмар и В. П. Галушко*

В предыдущей статье [1] нами проведен расчет сглаживания при электрохимической полировке металлов. Настоящая статья представляет собой описание экспериментов, поставленных для проверки проведенного расчета, а также уточнения других вопросов, связанных с механизмом процесса электрохимической полировки.

В качестве объекта исследований выбран наиболее простой случай анодного растворения меди в ортофосфорной кислоте.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЭЛЕКТРОДНОГО СЛОЯ

На основании имеющихся в литературе данных о влиянии различных факторов (температуры, перемешивания и т. д.) на ход вольт-амперных кривых можно ожидать, что возникающий в этом случае приэлектродный слой является следствием значительной концентрационной поляризации анода.

Нами поставлен опыт по выяснению характера изменения величины предельного тока в зависимости от концентрации продуктов реакции в электролите.

Вначале готовился раствор электролита, содержащий значительное количество ионов меди. Для этого в ванну с большими медными анодом и катодом с малой рабочей поверхностью (для создания значительных препятствий выделению меди) наливался чистый 7,5 *M* раствор $H_3PO_4$. Растворение велось в течение 9—10 час при плотности тока 0,03 А/*см*² и 20—23°С. Из полученного таким образом насыщенного электролита смешением с различными количествами чистой кислоты готовился ряд растворов с разным содержанием меди и $H_3PO_4$. Концентрация меди в каждом из растворов определялась йодометрически. Для каждого из полученных растворов определялся предельный ток. Результаты опытов представлены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, зависимость предельного тока $i_0$ от концентрации меди в растворе имеет хорошо выраженный линейный характер. Это дает основание полагать, что здесь, как и в большинстве других случаев диффузионной кинетики, для расчета предельной плотности тока можно воспользоваться выражением

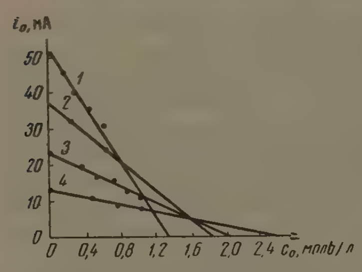



Рис. 1. Зависимость $i_0$ от $c_0$ в растворах $H_3PO_4$. *1*—3,75 *моль/л*, *2*—5 *моль/л*, *3* — 75 *моль/л*, *4* — 10,0 *моль/л*

$$i_0 = nFD\frac{c - c_0}{\delta}, \quad (1)$$

где $c$ и $c_0$ — соответственно концентрации меди у анода и в общем объеме электролита.

Для выяснения зависимости эффективной толщины диффузионного ·я от концентрации фосфорной кислоты был проведен следующий опыт. Вертикальный цилиндрический анод диаметром в 1 *мм* помещался в ·у из трубок U-образного электролизера; во вторую помещался медный ·од. Растворение велось при потенциале, соответствующем площадке ·едельного тока. Наблюдение за растворяющимся анодом проводилось ·омощью горизонтально расположенной трубы микроскопа. Электрод ·оле зрения микроскопа располагался таким образом, чтобы был виден ·сток вертикальной границы электрода и приэлектродная область. ·ледствие того что продукты анодной реакции в данном случае окра·ны, а основной электролит бес·тен — приэлектродный диффу·нный слой становится види·м. В наших опытах линейное ·личение микроскопа равнялось ·. Замеры толщины диффузи·ого слоя проводились при по·щи окуляр-микрометра, пред·ительно калиброванного для ·ных усилий по объект-микро·ру. Результаты определений ·щины диффузионного слоя пред·влены в табл. 1.

Таблица 1

| $c_{H_3PO_4}$, *моль/л* | Толщина слоя, *см* (опыт) | Толщина слоя, *см* (расчет по [2]) |
|---|---|---|
| 5,0 | $1,4\cdot10^{-2}$ | $1,4\cdot10^{-2}$ |
| 7,5 | $1,2\cdot10^{-2}$ | $1,2\cdot10^{-2}$ |
| 10,0 | $9,10^{-3}$ | $8\cdot10^{-3}$ |
| 13,0 | — | $6\cdot10^{-3}$ |
| 15,0 | $7\cdot10^{-3}$ | — |

Приведенные опыты показывают, что размеры диффузионного слоя ме·ются в пределах от 0,008 до 0,015 *см* при изменении концентрации ·$PO_4$ в пределах 5—15 *моль/л*, что по порядку величины совпадает с ·четными данными В. Г. Левича для случая электродной реакции в ·овиях естественной конвекции [2].

Расчет по формуле В. Г. Левича

$$\sigma \approx \frac{2y^{1/4}}{\left[\frac{Prg}{4\nu^2}\,\frac{c}{\rho_0}\left(\frac{\partial\rho}{\partial c}\right)\right]^{1/4}}$$

·изводится со следующими допущениями. Имеем: $Pr = \nu / D$, $D = \text{const} / \nu$. ·порядку величины для средних размеров молекул const $\approx 10^{-7}$, $\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial\rho}{\partial c}\right)$ порядка · $= 10^3$ *см / сек*², $c$ для нашего случая имеет порядок десятка процессов, высота ·трода в наших опытах была 1—2 *см*. Подставляя данные в уравнение, получим

$$\delta \approx 2\left[\frac{gc}{\text{const}}\right]^{-1/4} y^{1/4} \approx 2\left[\frac{10^3\cdot10}{4\cdot10^{-7}}\right]^{-1/4} \approx 0{,}009 \text{ см.}$$

## СГЛАЖИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ

Проверка поляризационного механизма сглаживания поверхности · электрохимической полировке производилась при помощи замера сред· высоты неровности микрорельефа через различные промежутки ·мени анодной обработки.

В качестве прибора для измерений средней высоты неровностей исполь·ан двойной микроскоп системы Линника. Методика эксперимента ·ючалась в следующем.

Участок медной пластины размером в 5—6 *мм*² полировался абразивами до вы·го класса чистоты, подвергался электрохимической полировке и затем ·батывался личным напильником. Характер параметров поверхности после такой ·ботки примерно соответствует условиям, принятым для вывода уравнения сгла·ния по поляризационному механизму: $H \approx 10—7\mu \ll \delta$, риски механической обра·и параллельны.

Для того чтобы измерения $H$ проводились на одном и том же участке электрода, ·го поверхности иглой наносились два взаимно перпендикулярных штриха. Изме·я производились в одном из образованных штрихами углов. Методика измерений ·роводилась согласно рабочей инструкции по пользованию прибором. Однако для

получения более точных результатов общее число отсчетов для каждого замера ув[...]личивалось до 25—30 против рекомендованных 10. За окончательный результат при[...]нималось среднее арифметическое ($H_{ср}$). Порядок измерения выбран следующий: вначале измерялось $H_{ср}$ после обработки напильником, затем образец подвергал[...] электрохимической полировке при потенциале 1,5—1,6V в течение определенно[...] промежутка времени, вновь проводили измерение $H_{ср}$, после чего снова подвергал[...] образец полировке и т. д.

Результаты проведенных опытов представлены на рис. 2. Как видн[...] из рисунка, опытные данные удовлетворительно укладываются в полуло[...]гарифмическую зависимость, что согласуется с найденным нами ран[...] уравнением для поляризационного меха[...]низма

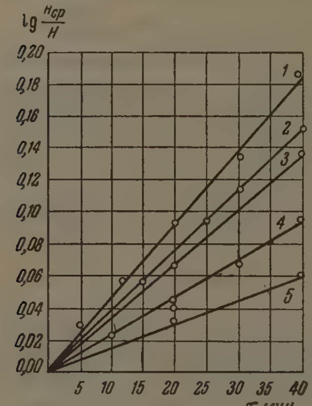



Рис. 2. Зависимости lg $H_0/H_\tau$ от $\tau$ в растворах $H_3PO_4$. *1*—5 *моль/л*, *2*—7,5 *моль/л*, *3*—10 *моль/л*, *4* — 13 *моль/л*; *5* — 15 *моль/л*

$$\tau = \frac{\rho n F \delta_0}{M i_0} \ln \frac{H_0}{H_\tau}.$$

Кроме того, полученные из значений тан[...]генса угла наклона прямых $\tau = k\lg(H/H[...]$ величины $\delta$ совпадают по порядку величин[...] с найденными опытным путем (см. табл. 1[...]

Одновременно было изучено влияние ра[...]стояния от края электрода на степень сгла[...]живания. Для этого на рабочей поверхност[...] электрода на определенном расстоянии дру[...] от друга наносился ряд царапин. В каж[...]дом из углов выбиралась характерная не[...]ровность микрорельефа и производился за[...]мер ее высоты. Затем образец подвергал[...] анодной обработке в течение 20 мин. и внов[...] замеряли высоту выбранных неровностей[...] Для того чтобы измерения проводились в од[...]них и тех же местах до и после растворе[...]ния, кроме замера $H$, микрометрическим[...] винтами столика микроскопа производились замеры расстояния от ца[...]рапин до места замера неровностей. Опыты проведены в 13 *M* $H_3PO_4$[...] плотность тока полировки —0,013 А/*см*². Результаты измерений пред[...]ставлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, наиболее интенсивно сглаживание происходи[...] у края электрода. Этого следовало ожидать и из теоретических соображе[...]ний, так как у края электрода толщина диффузионного слоя минимальна[...]

Для проверки уравнения сглаживания под влиянием искривлени[...] микропрофиля было экспериментально найдено время, за которое прак[...]тически полностью удалялись неровности микропрофиля. При этом размеры неровностей, за исключением первого опыта, приведенного для сравнения, соответствовали условиям вывода уравнения (28) [1]:

$$\tau_{99\%} = 4{,}3 \cdot 10^7 \beta \frac{a^2}{i_0} \text{ мин.} \qquad (3)$$

Замеры $H$ для трех последних образцов производились при помощи микроинтерферометра Ленника.

Таблица 2

| Расстояние от края, *мм* | $H_0$, μ | $H_\tau$, μ | $H_0$, % |
|---|---|---|---|
| 2 | 6,8 | 5,8 | 85 |
| 5 | 7,8 | 6,8 | 87 |
| 7 | 6,9 | 6,0 | 88 |
| 9 | 6,0 | 5,4 | 90 |
| 13 | 8,1 | 7,8 | 96 |
| 17 | 6,6 | 6,5 | 95 |

При проведении этих опытов необходим был тщательный подбо[...] условий предварительной обработки. Оказалось, что если готовить поверх[...]ность обычными методами, т. е. последовательно переходить от боле[...] грубого абразивного материала к более тонкому, даже при соблюдени[...] на протяжении всего процесса обработки одного и того же направлени[...]

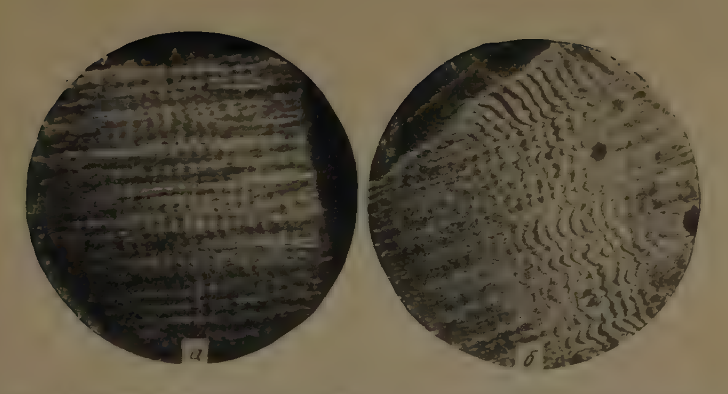


Рис. 3. Интерференционная картина на поверхности медного шлифа. *а* — до полировки, *б* — после 10-минутной полировки в $H_3PO_4$. Увеличено в 150 раз.

*а* *б*

Рис. 4. Сглаживание поверхности при электрохимической полировке ($C_{H_3PO_4}$ = =5 *моль/л*, $i$ = 0,07 *А/см*$^2$, увеличено 58,5 раз), *а* — $\tau = 0$, *б* — $\tau$ = 10 мин., *в* — $\tau$ — 30 мин., *г* — $\tau$ = 60 мин.

лифовки, электрохимическая полировка вскрывает следы грубой обра-отки. Таким образом, после полировки поверхность шлифа может иеть более грубый микропрофиль, чем перед ней. На рис. 3, *а*, *б* пред-авлены фотографии поверхности подготовленного обычным способом едного образца с интерференционной картиной до и после 10-ми-утной полировки в 10 *М* растворе $H_3PO_4$ ($i = 0{,}025$ А/*см*$^2$). Как видно з приводимых фотографий, неровности во втором случае гораздо круп-ее, чем в первом. Во избежание указанного явления предварительная бработка в наших опытах проводилась следующим образом.

Обработка начиналась по возможности с наиболее тонкого абразива*. По достижении поверхностью зеркального блеска в течение 1,5—2 час. роводилась шлифовка абразивом, который обеспечивал необходимое $H_0$. Далее образец подвергался получасовой электрополировке в 10 *М* астворе кислоты и обрабатывался тем же абразивом в течение 2—3 мин. После проведения перечисленных операций производился оконча-ельный замер $H_0$ и размеров основания выступа *a* и определялось время далепия неровностей в процессе электрополировки.

Размеры *a* определялись путем подсчета количества рисок на единицу лины электрода и последующим делением второй величины на первую. Опыты проведены в 10 *М* растворе $H_3PO_4$ при плотности тока 0,025 А/*см*$^2$.

Сравнение результатов опытов с расчетными данными представлено в табл. 3. При этом для простоты положено, что профиль микрорельефа описывается косинусоидой ($\beta = 1$). Как видно из табл. 3, результаты проведенного расчета удовлетвори-тельно согласуются с опытными дан-ными при достаточно малых разме-рах неровностей.

Таблица 3

| *H*, μ | *a*, μ | Время сглаживания, мин. (расчет) | Время сглаживания, мин. (опыт) |
|---|---|---|---|
| 5,2 | 8,0 | ∞ | ∞ |
| 0,8 | 2,4 | 102 | 90—110 |
| 0,5 | 1,2 | 27 | 25—30 |
| 0,3 | 0,9 | 14,5 | 13—16 |

Для наглядной иллюстрации процесса сглаживания при электрохими-ческой полировке проведены микросъемки участка образца меди, сде-ланные на разных этапах процесса полировки (рис. 4, *а*—*г*).

Из приводимых фотографий отчетливо видно различие в сглаживании мелких и крупных неровностей. Мелкие штрихи ($H \approx 0{,}2$—$0{,}5$ μ) не вид-ны уже на второй фотографии (через 10 мин.), крупные неровности ($H \approx 5$ μ) не удаляются даже через час.

Таким образом, описанные эксперименты вполне удовлетворительно подтверждают данные проведенных расчетов. Совпадение расчетных и опытных данных является наиболее серьезным доказательством суще-ствования описанного в предыдущей работе механизма сглаживания неровностей микрорельефа при электрохимической полировке, во вся-ком случае для изученного процесса растворения меди в ортофосфорной кислоте.

## ВЫВОДЫ

1. Исследован характер анодной поляризации при электрохимиче-ском растворении меди в ортофосфорной кислоте.
2. Изучено влияние длительности процесса электрополировки на сгла-живание крупных и мелких неровностей микрорельефа.
3. Показано, что найденные ранее количественные зависимости для механизма сглаживания удовлетворительно согласуются с опытными данными.

Поступила
15.VI.1956

* В наших опытах абразивными материалами служили различные номера наждач-ной бумаги вплоть до № 00 000.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Кричмар, Журн. физ. химии, 31,1593, 1957.
2. В. И. Левич. Физико-химическая гидродинамика. Изд-во АН СССР, 1953, стр. 104.

---

## EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE SMOOTHENING PROCESS IN ELECTROCHEMICAL POLISHING

***S. I. Krichmar* and *V. P. Galushko* (*Dneprodzerzhinsk*)**

Summary

An investigation has been made of the character of anodic polarization in the electrochemical dissolution of copper in orthophosphoric acid. The effect of the time of electrochemical polishing on the smoothening of large and small irregularities in the microrelief has been studied. It was shown that the previously established quantitative correlations associted with the smoothening mechanism agree satisfactorily with the experimental results.

---

# О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ БИНАРНЫХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

*Б. Ф. Марков и Л. А. Шумина*

В предыдущей статье [1] был приведен вывод уравнения электропро- дности простейших бинарных солевых расплавов

$$\mu_m = x_1^2\mu_1 + x_2^2\mu_2 + 2x_1x_2\mu_1, \tag{1}$$

котором $\mu_m$— электропроводность моля смеси, $\mu_1$ и $\mu_2$ — молекулярные ектропроводности индивидуальных солей, а $x_1$ и $x_2$ — их мольные доли смеси. Причем компоненты смеси обозначены так, что $\mu_1 < \mu_2$.

Кроме того, было показано, что это уравнение передает эксперимен- льные данные только для простейших расплавленных солевых систем, мпоненты которых близки по свойствам и образуют при кристаллиза- и твердые растворы, например $KCl$ — $NaCl$; $PbCl_2$ — $PbBr_2$; $KNO_3$ — $NaNO_3$. Этот результат согласуется с тем, что вывод уравнения электро- оводности основан на физической картине простейшего расплава, в кото- м взаимное расположение частиц отвечает идеальному раствору с тем раничением, которое обусловлено ионной природой расплава.

Представляло интерес использовать это уравнение для характеристики зличных уже изученных расплавленных солевых систем путем сопостав- ния экспериментально определенной электропроводности с той, которая числяется по электропроводности индивидуальных солей по уравнению и называется ниже теоретической.

Таким образом имеется возможность применить электропроводность к физико-химический метод анализа расплавов в широком смысле ого понятия.

Среди бинарных солевых систем, электропроводность которых изуча- сь, и соответствующие данные опубликованы в литературе, мы исполь- вали для нашей цели тринадцать систем. Во всех случаях вычислялось носительное отклонение $\Delta\mu$ экспериментальной электропроводности $\mu_{\text{эксп}}$ от теоретической $\mu_{\text{теор}}$:

$$\Delta\mu = \frac{\mu_{\text{эксп.}} - \mu_{\text{теор.}}}{\mu_{\text{теор.}}} 100\%.$$

Рассматриваемые ниже солевые системы разбиты на пять групп по пу их фазовых диаграмм.

К первой группе отнесены системы, образующие непрерывный ряд ердых растворов; ко второй группе — те системы, фазовые диаграммы торых являются переходными от непрерывных твердых растворов простой эвтектике; к третьей группе — эвтектические системы; к чет- ртой — системы с малоустойчивыми химическими соединениями ком- нентов (конгруэнтно или инконгруэнтно плавящимися); к пятой груп- — системы, в которых химические соединения устойчивы также расплавленном состоянии.

При таком подходе предполагается сопоставить электропроводность сплавленных солевых систем с результатами термического анализа я того, чтобы установить, в какой степени эти методы дополняют друг уга.

Принимая во внимание погрешности в экспериментальном определении электропроводности и удельного веса, можно считать, что в тех случаях, когда отклонения электропроводности не превышают 2—3%, мы имеем простейший расплав. Систематические отклонения более 5% несомненно, обусловлены теми процессами, которые протекают при смешении индивидуальных расплавленных солей. К таким процессам следует отнести, например, 1) изменение степени диссоциации солей или, изменение экранирования катионов общими анионами; 2) поляризационное взаимодействие ионов, в особенности в случае легко поляризующихся ионов; 3) разрушение ассоциатов, имеющихся у индивидуальных солей; 4) образование комплексных соединений (комплексных ионов) между компонентами.

I группа. Система $PbCl_2$—$PbBr_2$. Молекулярная электропроводность вычислена по данным удельной электропроводности Сандонини [2] и удельного веса, измеренного Зальстромом и Гильдебрандом [3]. По термическому анализу компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов (случай прямолинейного ликвидуса) [4]. В индивидуальном состоянии компоненты не являются простыми расплавами. Эти соли, несомненно, в расплавленном состоянии диссоциированы не полностью, поскольку проводимость их почти униполярная (анионная) [5], а также вероятна их ассоциация [6].

По этим причинам возможны некоторые отступления от уравнения (1), справедливого для простейших расплавов.

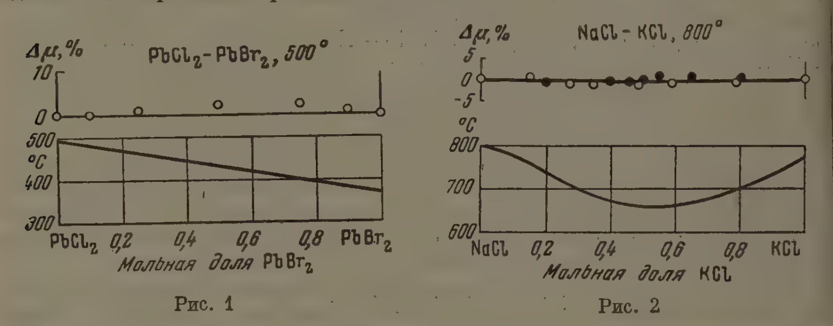



Рис. 1 Рис. 2

Из рис. 1 видно, что в этой системе имеют место незначительные положительные отклонения (не более 2%), поэтому данную систему следует отнести к простейшим расплавам.

Система NaCl—KCl. Молекулярная (эквивалентная) электропроводность рассчитана по данным удельной электропроводности А. А. Щербакова и Б. Ф. Маркова [7] и удельному весу, измеренному П. В. Машовцем и З. Ф. Лундиной [8].

На рис. 2 также нанесены данные Артсдалена и Яффе [9]. По термическому анализу компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов [4], которые, однако, распадаются при 373°. По многим физико-химическим свойствам эти соли в индивидуальном расплавленном состоянии полностью диссоциированы на ионы. По упругости пара (при 1080°) компоненты образуют идеальные растворы [10].

Из рис. 2 видно, что экспериментальные и теоретические электропроводности практически совпадают; следовательно, смеси этих солей являются простейшими расплавами.

II группа. Система $NaNO_3$—$KNO_3$. Молекулярная (эквивалентная) электропроводность вычислена по данным удельной электропроводности А. Г. Бергмана и И. М. Чагина и удельному весу, измеренному В. Д. Поляковым [12]. По термическому анализу [4] в системе образуется эвтектика из твердых растворов первого компонента во втором и второго в первом. В индивидуальном расплавленном состоянии обе соли, скорее всего, являются простейшими расплавами, что отчасти вытекает из результатов их рентгенографического исследования [13]. При смешении солей по-видимому, не происходит изменения молекулярного состояния, поэтому вероятно образование простейшего расплава.

Рис. 3. подтверждает такое предположение: отклонения электропроводности не превышают 2%.

...истема $KCl — KJ$. Значения молекулярной (эквивалентной) ...тропроводности взяты из работы Артсдалена и Яффе [9]. По терми...кому анализу [4] фазовая диаграмма этой системы такого же типа, как ...истемы $NaNO_3 — KNO_3$. На рис. 4 представлено отклонение экспери...тальной электропроводности от теоретической; отклонение отрицатель..., систематическое и достигает 4%.

Обе соли, по-видимому, являются полностью диссоциированными, ...поэтому затруднительно дать объяснение наблюдаемым отклонениям. ...рее всего, присутствие легко поляризующегося иона йода в смеси ...жает подвижность ионов в большей степени, чем это учитывается ...авнением (1).

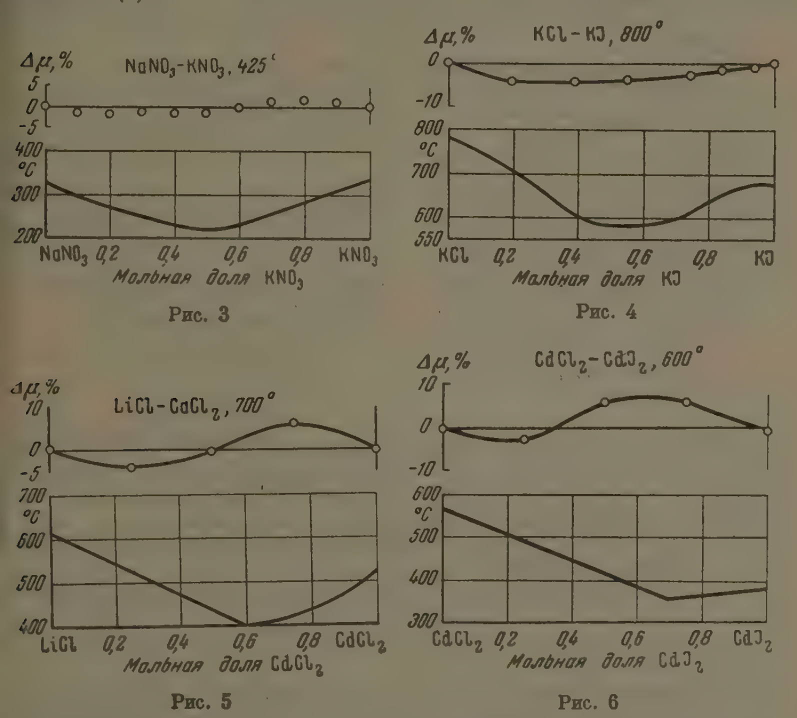



Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

Рис. 6

Система $LiCl—CdCl_2$. По данным С. Д. Громакова [14] компоненты системы об...уют твердые растворы. Эти соли в индивидуальном расплавленном состоянии ...щественно различаются. Так, например, по исследованиям раман-спектров [15] ...ристый кадмий является ассоциированным расплавом. Молекулярная электро...оводность смесей вычислена по удельной электропроводности и удельному весу, ...еренных Блюмом и др. [16].

На рис. 5 представлено отклонение экспериментальной электропро...дности от теоретической. Наблюдаемое положительное отклонение ...области концентраций от 50 до 100% хлористого кадмия, скорее всего, ...условлено разрушением ассоциатов хлористого кадмия при образова...и раствора и связанного с этим повышением подвижности ионов, на ...торые диссоциирует хлористый кадмий.

Система $CdCl_2 — CdJ_2$. Молекулярная электропроводность сме...й вычислена по удельной электропроводности и удельному весу, изме...нных в [16]. Фазовая диаграмма этой системы такого же типа, как и ...системы $NaNO_3 — KNO_3$. На рис. 6 представлено отклонение экспери...нтальной электропроводности от теоретической. Здесь наблюдается ...ложительно-отрицательное отклонение, как в предыдущей системе.

Несомненно, обе индивидуальные соли являются ассоциированны[ми] расплавами, причем ассоциация $CdJ_2$ большая, чем у $CdCl_2$. При смешен[ии] солей происходит относительное ослабление ассоциации, что мож[ет] объяснить наблюдаемое положительное отклонение.

III группа. Система LiCl — KCl. По термическому анали[зу] [4] эта система относится к типу простой эвтектики. Электропроводнос[ть] смесей взята из работы С. В. Карпачева, А. Г. Стромберга и В. П. Подча[ри]новой [17], а также из [9]. Данные этих авторов существенно различаю[т]ся между собою, однако ход кривых аналогичен, как видно из рис. [7], на котором представлено отклонение экспериментальной электропр[о]водности от теоретической.

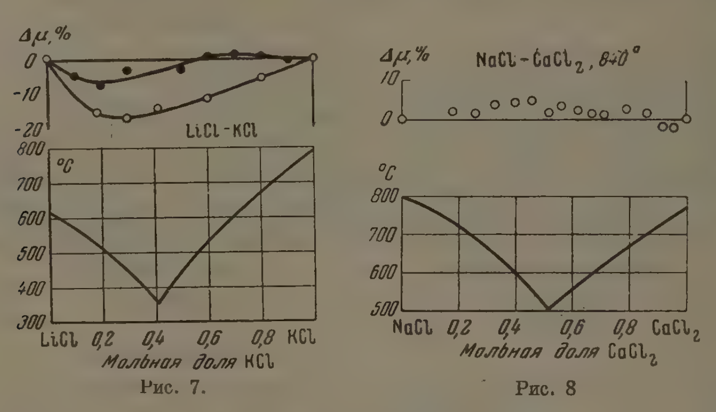



Рис. 7. Рис. 8

Наблюдаемое значительное отрицательное отклонение можно объяснит[ь] следующим. Ион лития при добавлении хлористого калия координируе[т] вокруг себя хлор-ионы, создавая ионный ансамбль. Входящий в не[г]о хлористый литий участвует в проводимости в меньшей степени, чем в ин[ди]видуальном LiCl, в котором координирующая роль иона лития сниже[]на за счет противовлияния таких же соседних ионов.

Система $CaCl_2$—NaCl. По термическому анализу [4] эта система от[]носится к типу простой эвтектики. Электропроводность смесей взята и[з] работы и П. Верещетиной и Н. П. Лужной [18]. Вычисленные отклонени[я] представлены на рис. 8.

Преимущественно положительные отклонения составляют 3—4% и, ве[]роятно, должны быть отнесены за счет дополнительной диссоциации хло[]ристого кальция под влиянием хлористого натрия.

IV группа. Система $LiNO_3$—$RbNO_3$. По термическому анализу [19] компо[]ненты образуют конгруэнтно плавящееся соединение состава $LiNO \cdot RbNO_3$, поэтому сл[е]дует ожидать заметных отрицательных отклонений электропроводности от теоретическо[й]. Однако, по измерениям П. И. Проценко [20], изотермы удельной электропроводност[и] представляют собой плавные кривые, не претерпевающие каких-либо изменений пр[о]тив 50%. Этот факт Н. И. Проценко объяснил тем, что указанное соединение в распл[а]ве полностью распадается. Для вычисления отклонений взяты данные удельной элек[т]ропроводности [20]. Из-за отсутствия соответствующих измерений мольные объем[ы] смесей были найдены по правилу смешения на основе мольных объемов чистых компо[]нентов по [21].

Как видно из рис. 9, отклонения электропроводности от теоретическо[й] не превышают 2—3%, следовательно, по этому свойству смеси соле[й] при 320° являются относительно простыми расплавами.

Система AgCl—TlCl. По термическому анализу в системе образуется инконгру[]энтно плавящееся соединение $AgCl \cdot 2TlCl$ [2] или $2AgCl \cdot 3TlCl$ [4], поэтому следуе[т] ожидать некоторых отрицательных отклонений электропроводности от теоретической.

Для вычисления молекулярной (эквивалентной) электропроводности использо[]

ы измерения удельной электропроводности из [2]. Мольные объемы смесей вычисы по правилу смешения из удельных весов чистых компонентов, измеренных в [ и [24].

Вычисленные отклонения представлены на рис. 10. Заметные отрицательные отклонения наблюдаются только в области 30—50% TlCl, хя следовало их ожидать при 60—70%.

Система NaCl — $MgCl_2$. По термическому анализу в системе образуется инконнтно плавящееся соединение $NaCl\cdot MgCl_2$ [25] или $MgCl_2\cdot 2NaCl$ и $NaCl\cdot 2\ MgCl_2$ ]. Парциальные термодинамические свойства $MgCl_2$ в смесях также указывают заметное взаимодействие между компонентами [27].

Здесь также следует ожидать некоторых отрицательных отклонений электропродности. Молекулярные электропроводности смесей вычислены по данным удельной ктропроводности, полученным в [7], и удельного веса, измеренного в [8].

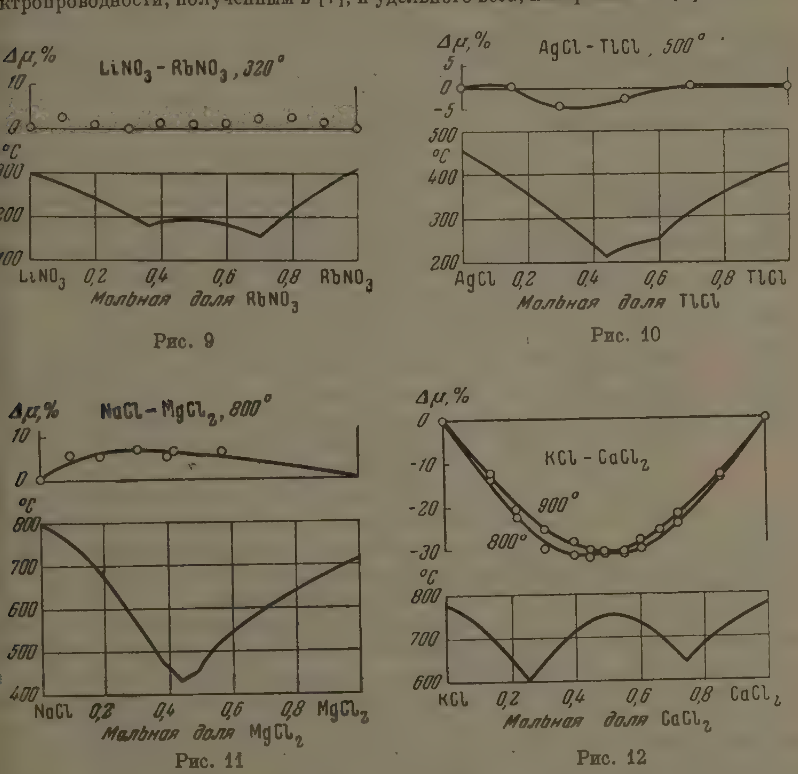



Рис. 9

Рис. 10

Рис. 11

Рис. 12

Отклонения электропроводности представлены на рис. 11, из которого идно, что против ожидания имеют место положительные отклонения. оложительные отклонения можно объяснить разрушением ассоциатов лористого магния. Проводимость хлористого магния в новой структуре асплава большая, чем в индивидуальном ассоциированном состоянии.

V группа. Система KCl—$CaCl_2$. По термическому анализу [4] системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение $KCl\cdot CaCl_2$, ыраженное четким максимумом на кривой ликвидуса.

На рис. 12 представлены вычисленные отклонения электропроводности от теоретической. Молекулярная электропроводность смесей взята з [2]. В этой системе отрицательные отклонения особенно резко выражены и достигают 30%.

Примечателен тот факт, что с повышением температуры величина отклонений не изменяется, что указывает на прочность образующихся в рас-

плаве комплексов; максимум отклонений расположен при составе, отвечающем единственному химическому соединению в этой системе.

Система $KCl—MgCl_2$. По термическому анализу [4] в системе образуются два химических соединения: $MgCl_2 \cdot KCl$ и $MgCl_2 \cdot 2KCl$. Существование этих соединений в расплавах доказано измерениями вязкости [28], электропроводности [29], удельного веса [8], а также по парциальным термодинамическим свойствам хлористого магния.

На рис. 13 представлены отклонения электропроводности от теоретической. Расчеты молекулярной электропроводности выполнены на основе удельной электропроводности, измеренной в [7], и удельных весов, определенных в [8].

В системе наблюдаются заметные как положительные, так и отрицательные отклонения, которым можно дать следующее объяснение. Максимальные отрицательные отклонения имеют место при составе, соответствующем соединению $MgCl_2 \cdot 2KCl$. Резкое понижение электропроводности, несомненно, связано с образованием при этих составах комплексного аниона $MgCl_4^{2-}$, подвижность которого мала, поскольку число переноса магния в этих расплавах равно нулю [30]. Большие положительные отклонения при составах, богатых хлористым магнием, по-видимому, обусловлены разрушением ассоциатов индивидуального хлористого магния с образованием новой структуры, в которой хлористый магний в большей степени принимает участие в переносе электричества.

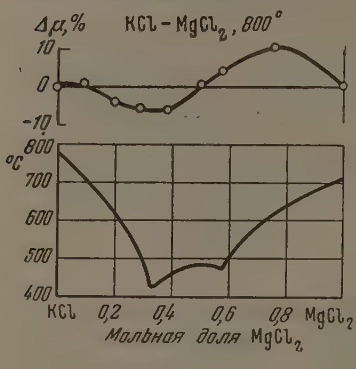



Рис. 13

Выяснение молекулярного состояния солевых расплавов путем анализа всей диаграммы электропроводности, как это выполнено в настоящей статье, часто невозможно. Например, в системе $PbCl_2—KCl$ полная изотерма электропроводности может быть получена только при 770° C, но при этой температуре упругость пара хлористого свинца равна почти 100 *мм* [31], поэтому выполнить измерения затруднительно. В таких случаях приходится ограничиться исследованием электропроводности только в узком интервале концентраций.

Таким приемом в ряде исследований [11, 32] было доказано существование в расплавах комплексных соединений. Мы отдаем себе отчет, что объяснение отклонений электропроводности в рассмотренных системах не во всех случаях достаточно обосновано. Связь между электропроводностью солевых расплавленных систем и типом их фазовых диаграмм можно формулировать следующим образом. Отступления электропроводности от электропроводности простейшего расплава увеличиваются по мере усложнения фазовой диаграммы, т. е. при переходе от непрерывных твердых растворов к системам с конгруэнтно плавящимися соединениями.

Простейшие расплавы наблюдаются в тех системах, компоненты которых относительно просты и мало отличаются друг от друга (например, системы $NaCl — KCl$, $NaNO_3— KNO_3$). В некоторых случаях эвтектические системы обнаруживают значительные отклонения электропроводности (например, система $LiCl — KCl$). Конгруэнтно плавящиеся соединения иногда не выявляются по электропроводности (например, система $LiNO_3—RbNO_3$), в других же случаях очень четко (например, система $KCl — CaCl_2$).

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально определенная электропроводность тринадцати бинарных солевых систем сопоставлена с электропроводностью, вычисленной по теоретическому уравнению для простейших расплавов, и дано объяснение наблюденным отклонениям.

2. Как общее правило, отклонение электропроводности от теорети-
кой увеличивается при переходе от непрерывных твердых растворов
системам с конгруэнтно плавящимися соединениями.

3. Простейшие расплавы наблюдаются у систем, компоненты которых
разуют твердые растворы.

Академия наук УССР
Институт общей и
неорганической химии
Киев

Поступила
18.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

Б. Ф. Марков, Л. А. Шумина, ДАН 110, 411, 1956.
C. Sandonnini, Gaz.chim. Ital., 50, 289, 1920.
E. Salstrom, J. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4641, 1930.
Техническая энциклопедия. Справочники физических, химических и технологических величин, т. 6, стр. 154—178, 1931.
С. В. Карпачев, С. Пальгуев, Журн. физ. химии, 23, 942, 1949.
Ю. К. Делимарский, И. П. Туров, Е. Б. Гитман, Укр. хим. журн., 21, 314, 1955.
Б. Ф. Марков, Укр. хим. журн., 21, 703, 1953.
А. А. Щербаков, Б. Ф. Марков, Журн. физ. химии, 13, 621, 1939.
П. В. Машовец, З. Ф. Лундина, Труды НИИСалюминий, 10, 5, 1935.
E. Van Artsdalen, J. Yaffe, Journ. Phys. Chem., 59, 118, 1955.
Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab., III Erg. B. 2490, 1936.
А. Г. Бергман, И. М. Чагин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 727, 1940.
В. Д. Поляков, Изв. АН СССР, ОХН № 4—5, 609, 1941.
В. И. Данилов, С. Я. Красницкий, ДАН, 101, 661, 1955.
С. Д. Громаков, Журн. физ. химии, 24, 641, 1950.
W. Bues, Zs. anorg. allg. Chem., 279, 104, 1955.
H. Bloom, W. Knaggs, J. Molloy, D. Welch, Trans. Farad. Soc., 49, 1458, 1953.
С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг, В. Н. Подчайнова, Журн общ., химии, 5, 1517, 1935.
И. П. Верещетина и Н. П. Лужная, ИСФХА, 25, 188, 1954.
N. A. Puschin, M. Radoicic, Zs., anorg. Chem., 233, 41, 1937.
П. И. Проценко, ИСФХА 26, 173, 1955.
F. Jaeger, Zs. anorg. allg. Chem. 101, 1, 1917.
Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т 7, стр. 190, 1931.
W. Klemm, Zs. anorg. allg. Chem., 152, 235, 1926.
R. Lorenz, A. Höchberg, Zs. anorg. allg. Chem., 94, 317, 1916.
O. Menge, Zs. anorg. Chem., 72, 162, 1911.
Г. А. Абрамов, Металлург, 6, 82, 1935.
Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, Журн. физ. химии. 29, 51, 1955.
С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг, Журн. общ. химии, 5, 625, 1935.
А. А. Щербаков, Б. Ф. Марков, Журн. физ. химии, 13, 353, 1939.
Ю. В. Баймаков, Б. И. Халфин, Металлург, № 8, 81, 1939.
Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, Москва, 1949, стр. 59.
Н. М. Тарасова, Журн физ. химии, 21,825, 1947. И. Н. Беляев, ИСФХА, 23, 176, 1953. В. Д. Поляков, ИСФХА, 26, 191, 1955.

---

## THE CONCENTRATION DEPENDENCE OF THE ELECTROCONDUCTIVITY OF BINARY SALT SOLUTIONS

***B. F. Markov* and *L. A. Shumina* (*Kiev*)**

### Summary

The experimentally determined electroconductivity of thirteen binary salt systems
s been compared with the values calculated from a theoretical equation for the simplest
loys and an explanation has been given of the observed deviations. In general, the devia-
on of the electroconductivity from the theoretical value increases on passing from con-
nuous solid solutions to systems with congruently melting compounds. The simplest
elts are observed in systems the compounds of which form solid solutions.

---

# ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ПРИБЛИЖЕННОГО МЕТОДА РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ ГОРДОНА И БАРНЕС. II.

*Б. И. Броунштейн*

Гордон и Барнес [1] разработали приближенный метод расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов, в котором непосредственное суммирование по колебательному квантовому числу $v$ заменено вычислениями с помощью специально составленных таблиц вспомогательных функций.

В ряде численных расчетов, на примерах молекул с основными электронными состояниями $^1\Sigma$, $^3\Sigma$ и $^2\pi$ (случай связи Гунда $a$) Гордон и Барнес показали, что результаты их расчетов, вплоть до 3000° K, хорошо совпадают с результатами более точных вычислений. В работе [2] метод Гордона и Барнес был обобщен на случай молекул с электронным состоянием $^2\Pi$ при любом типе связи Гунда.

Поскольку метод Гордона и Барнес позволяет существенно упростить расчеты термодинамических функций, представляет интерес разработать общий способ оценки точности данного метода, в особенности при высоких температурах. Соответствующая попытка предпринята в настоящей работе. Оценку точности метода проведем без нарушения общности для молекул, находящихся в $^1\Sigma$-электронном состоянии.

Статистическая сумма по колебательным и вращательным степеням свободы двухатомной молекулы

$$Q_{\text{вн}} = \sum_{v=0}^{v_m} e^{-hc/kT\, G_0(v)} \sum_{j=0}^{j_m} (2j+1)\, e^{-hc/kT\, F_v(j)}, \qquad (1)$$

где

$$G(v) = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 - \cdots,$$

$$G_0(v) = G(v) - G(0); \qquad (2)$$

$$F_v(j) = B_v j(j+1) - D_v j^2(j+1)^2 + F_v j^3(j+1)^3 - \cdots \qquad (3)$$

Воспроизведем последовательно с некоторыми изменениями и дополнениями ход упрощающих преобразований, проделанных Гордоном и Барнес для вычисления $Q_{\text{вн}}$.

Первое упрощение состоит в том, что Гордон и Барнес заменяют статистическую сумму по $j$ приближенным выражением, полученным Джиоком и Оверстритом [3]:

$$Q_{\text{вр}_v} = \sum_{j=0}^{j_m} (2j+1)\, e^{-hc/kT\, F_v(j)} = q_v\left(1 + \frac{1}{3q_v} + d_v + 3d_v^2 + f_v + \cdots\right) = q_v a_v, \qquad (4)$$

где

$$q_v = \frac{kT}{hc\cdot B_v}; \quad d_v = \frac{2D_v}{B_v} q_v; \quad f_v = \frac{6F_v}{B_v} q_v^2. \qquad (5)$$

Выражение (4) получено Джиоком и Оверстритом в предположении, что $j_m \to \infty$. Поправка, вносимая в расчеты Гордона и Барнеса учетом конечности значения $j_m$, введена нами в работе [4]. Там же получено выражение для общего члена, стоящего в скобках в формуле (4).

ледующее, второе, упрощение состоит в том, что функция $q_v$ аппроксимируется юмом второй степени

$$q_v = q_0 (1 + \beta_1 \cdot v + \beta_2 v^2) \tag{6}$$

ичина $a_v$ в формуле (4) считается не зависящей от $v$. Таким образом, в формулу одставляется значение

$$Q_{\text{вр}_v} = q_0 (1 + \beta_1 v + \beta_2 v^2)\, a_0, \tag{7}$$

$$a_0 = 1 + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 3d_0^2 + f_0. \tag{8}$$

Производя подстановку и прологарифмировав выражение для $Q_{\text{вн}}$, получим, ебрегая членами порядка $1/q_0^2$, $d_0^3$, $f_0^2$; $(\beta, v)^2$ и т. д.,

$$\ln Q_{\text{вн}} = \ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 + \beta_1 \bar{v} + \beta_2 \overline{v^2} + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 2{,}5 d_0^2 + f_0, \tag{9}$$

$$\ln Q_{\text{кол}} = \ln \sum_{v=0}^{v_m} e^{-hc/kT\, G_0(v)},$$

$$\bar{v} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}} \sum_{v=0}^{v_m} v e^{-hc/kT\, G_0(v)}, \qquad \overline{v^2} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}} \sum_{v=0}^{v_m} v^2 e^{-hc/kT\, G_0(v)}. \tag{10}$$

Исходя из приведенного выражения для $\ln Q_{\text{вн}}$, получаем расчетные формулы термодинамических функций в виде

$$\Phi^*_{\text{вн}} = -\frac{\Phi^0_{\text{вн}} - E^0_0}{T} = R\Big(\ln Q_{\text{кол}} + \ln q_0 + \beta_1 \cdot \bar{v} + \beta_2 \cdot \overline{v^2} + \frac{1}{3q_0} + d_0 + 2{,}5 d_0^2 + f_0\Big); \tag{11}$$

$$S^0_{\text{вн}} = R\left(\frac{1}{R} S_{\text{кол}} + 1 + \ln q_0 + \beta_1 \cdot s_1 + \beta_2 s_2 + 2d_0 + 7{,}5 d_0^2 + 3f_0\right),$$

$$\frac{1}{R} S_{\text{кол}} = \ln Q_{\text{кол}} + T \frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{dT}, \tag{12}$$

$$S_1 = \bar{v} + T\frac{d\bar{v}}{dT}, \qquad S_2 = \overline{v^2} + T \frac{d\overline{v^2}}{dT}.$$

значив далее через

$$W'_v = \frac{hc}{kT} G_0(v), \tag{13}$$

учим

$$T \frac{dQ_{\text{кол}}}{dT} = \sum_{v=0}^{v_m} W'_v e^{-W'_v},$$

$$T \frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{dT} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}} \sum_{v=0}^{v_m} W'_v e^{-W'_v}, \tag{14}$$

$$T \frac{d\bar{v}}{dT} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}} \sum_{v=0}^{v_m} v W'_v e^{-W'_v} - \bar{v} T \frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{dT},$$

$$T \frac{d\overline{v^2}}{dT} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}} \sum_{v=0}^{v_m} v^2 W'_v e^{-W'_v} - \overline{v^2}\, T \frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{dT}.$$

Таким образом, расчет $\Phi^*_{\text{вн}}$ и $S^0_{\text{вн}}$ сводится фактически к вычислению сум- (10) и (14).

Третье упрощение, введенное Гордоном и Барнес, заключается в том, что п вычислении сумм (10) и (14) в выражении для колебательной энергии (2) учитывае только первая константа ангармоничности, т. е. расчет производится в предпо- жении, что

$$G_0(v) = \omega_e\,(1 - x_e)\,v - \omega_e x_e v^2.$$

Далее Гордон и Барнес составили таблицы функций (10) и (12) для широк интервала значений $hc/kT$ $\omega_e$ и $x_e$. При составлении таблиц этих функций сум- рование по $v$ производилось до значения

$$v_m = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2},$$

полученного из решения уравнения

$$\frac{dG_0(v)}{dv} = 0.$$

Так как величина $v_m$, определенная равенством (16), вообще говор не является целым числом, то она округляется до ближайшего цел числа. Поэтому сумма вида

$$\sum_k = \sum_{v=0}^{v_m} v^k\, e^{-hc\,/\,kT\,G_0(v)},$$

где $v_m$ определяется уравнением (16), а $G_0(v)$ — уравнением (15), мог быть вычислены с точностью до величин

$$\Delta\Sigma_k = v_m^k\, e^{-hc/kT} G_0(v_m).$$

Обозначим через $W_v$ выражение

$$W_v = \frac{hc}{kT} G_0(v) = bv - av^2,$$

где

$$b = \frac{\theta}{T}(1 - x_e); \quad a = \frac{\theta}{T} x_e; \quad \theta = \frac{hc}{k}\omega_e.$$

Далее, обозначая через

$$\sum^i = T\,\frac{d\Sigma_i}{dT} = \sum_{v=0}^{v_m} v^i W_v e^{-W_v},$$

получим

$$\begin{gathered}\sum^0 = b\sum_1 - a\sum_2,\\ \sum^1 = b\sum_2 - a\sum_3,\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\\ \sum^i = b\sum_{i+1} - a\sum_{i+2}.\end{gathered}$$

Введя обозначения (18) и (22) в формулы (10), (12) и (14), получим

$$\ln Q_{\text{кол}} = \ln\sum_0, \quad \frac{1}{R} S_{\text{кол}} = \ln\sum_0 + \frac{\Sigma^0}{\Sigma_0},$$

$$\bar{v} = \frac{\Sigma_1}{\Sigma_0}, \quad S_1 = \bar{v} + \frac{\Sigma' - \bar{v}\Sigma^0}{\Sigma_0}, \qquad \overline{v^2} = \frac{\Sigma_2}{\Sigma_0}, \quad S_2 = \overline{v^2} + \frac{\Sigma^2 - \overline{v^2}\Sigma^0}{\Sigma_0},$$

---

* Обозначения (18) и (22а) введены Г. А. Хачкурузовым. Им же получены выр- ражения (22) и (23) (частное сообщение).

...спользовавшись теперь уравнениями (23) и оценкой (19), находим ...жения для погрешностей, с которыми могут быть вычислены табли... ...спомогательных функций Гордона и Барнес:

$$\Delta \ln Q_{\text{кол}} = \frac{\Delta\Sigma_0}{\Sigma_0}; \quad \Delta\bar{v} = \bar{v}\left(\frac{\Delta\Sigma_0}{\Sigma_1} - \frac{\Delta\Sigma_0}{\Sigma_0}\right); \quad \Delta\overline{v^2} = \overline{v^2}\left(\frac{\Delta\Sigma_0}{\Sigma_2} - \frac{\Delta\Sigma_0}{\Sigma_0}\right),$$

$$\Delta \frac{1}{R} S_{\text{кол}} = \frac{\Delta\Sigma_0}{\Sigma_0} + \frac{\Sigma^0}{\Sigma_0}\left(\frac{\Delta\Sigma^0}{\Sigma_0} - \frac{\Delta\Sigma^0}{\Sigma^0}\right), \tag{24}$$

$$\Delta S_1 = \Delta\bar{v} + \frac{\Sigma^1}{\Sigma_0}\left(\frac{\Delta\Sigma^1}{\Sigma_0} - \frac{\Delta\Sigma_0}{\Sigma_0}\right) - \frac{\bar{v}\Sigma^0}{\Sigma_0}\left(\frac{\Delta\bar{v}}{\bar{v}} + \frac{\Delta\Sigma^0}{\Sigma^0} - \frac{\Delta\Sigma_0}{\Delta_0}\right),$$

$$\Delta S_2 = \Delta\overline{v^2} + \frac{\Sigma^2}{\Sigma_0}\left(\frac{\Delta\Sigma^2}{\Sigma^2} - \frac{\Delta\Sigma_0}{\Sigma_0}\right) - \frac{\overline{v^2}\Sigma^0}{\Sigma_0}\left(\frac{\Delta\overline{v^2}}{\overline{v^2}} + \frac{\Delta\Sigma^0}{\Sigma^0} - \frac{\Delta\Sigma_0}{\Sigma_0}\right),$$

$$\frac{\Delta\Sigma^i}{\Sigma^i} = \frac{b\Delta\Sigma_{i+1} - a\Delta\Sigma_{i+2}}{\Sigma^i}. \tag{25}$$

...ля целей дальнейших оценок выразим $\Sigma_k$ через вспомогательные ...ции Гордона и Барнес и найдем приближенные выражения для сумм

$$\sum_k^n = \sum_{v=n}^{v_m} v^k e^{-W_n}. \tag{26}$$

...тим, что $\Sigma_k^0 = \Sigma_k$.

...ешая уравнения (23) относительно $\Sigma_0 \ldots \Sigma_4$, находим:

$$\sum_0 = e^{\ln Q\,\text{кол}},$$

$$\sum_1 = \bar{v}\sum_0,$$

$$\sum_2 = \overline{v^2}\sum_0, \tag{27}$$

$$\sum_3 = \frac{b\Sigma_2 - (S_1 - \bar{v})\,\Sigma_0 - \bar{v}\,(b\Sigma_1 - a\Sigma_2)}{a},$$

$$\sum_4 = \frac{b\Sigma_3 - (S_2 - \overline{v^2})\,\Sigma_0 - \overline{v^2}\,(b\Sigma_1 - a\Sigma_2)}{a}.$$

...ерейдем теперь к вычислению сумм (26).

...С точностью до величины порядка $\frac{1}{2}\,[n^k e^{-W_v} + v_m^k e^{-W_{v_m}}]$ суммы (26) ...ут быть заменены интегралами

$$\sum_k^n \approx I_k^n = \int_n^{v_m} v^k e^{-W_v} dv. \tag{28}$$

...ля обозначения

$$a_1 = \sqrt{a} \quad \text{и} \quad b_1 = \frac{b}{2a_1}, \tag{29}$$

...бразуем интеграл (28) к виду

$$I_k^n = e^{-b_1^2} \int_n^{v_m} v^k e^{(a_1 v - b_1)^2} dv. \tag{30}$$

Введя теперь новую постоянную интегрирования

$$Z = b_1 - a_1 v,$$

получим

$$I_k^n = \frac{e^{-b_1^2}}{a_1^{k+1}} \int_{Z_m}^{Z_n} (b_1 - z)^k e^{z^2} dz,$$

где

$$z_m = b_1 - a_1 v_m; \ \ z_n = b_1 - a_1 n.$$

Если $v_m$ определено из условия (17), т. е. $v_m = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2}$, то $z_m =$ В дальнейшем всюду будем считать, что $z_m = 0$.

Рассмотрим теперь интегралы вида

$$L_i = \int_0^{z_n} z^i e^{z^2} \cdot dz \quad (i = 0, 1 \ldots).$$

Интеграл

$$L_0 = \int_0^{z_n} e^{z^2} dz = \Phi(z_n)$$

табулирован. Таблицы интеграла $\Phi(z_n)$ приведены, например, у Янк Эмде [5] и более полно у Миллера и Гордона [6].

Произведя интегрирование по частям, находим последовательно

$$L_1 = \frac{1}{2}(e^{z_n^2} - 1),$$

$$L_2 = \frac{1}{2} z_n e^{z_n^2} - \frac{1}{2} L_0,$$

$$L_3 = \frac{1}{2} z_n^2 e^{z_n^2} - L_1,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$L_i = \frac{1}{2} z_n^{i-1} e^{z_n^2} - \frac{i-1}{2} L_{i-2}.$$

Раскрывая скобки в подынтегральном выражении (32), получ окончательно

$$I_0^n = \frac{e^{-b_1^2}}{a_1} L_0,$$

$$I_1^n = \frac{e^{-b_1^2}}{a_1^2} [b_1 L_0 - L_1],$$

$$I_2^n = \frac{e^{-b_1^2}}{a_1^3} [b_1^2 L_0 - 2b_1 L_1 + L_2],$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$I_i^n = \frac{e^{-b_1^2}}{a_1^{i+1}} (b_1 - L)^i,$$

[е

$$(b_1 - L)^i \doteq b_1^i L_0 - i b_1^{i-1} L_1 + \frac{i(i-1)}{2!} b_1^{i-2} L_2 - \cdots + L_i.$$

Для грубой оценки сумм (26) можно воспользоваться формулой

$$\sum\nolimits_{k+1}^{n} = \frac{n+v_m}{2} \sum\nolimits_{k}^{n}, \tag{38}$$

де $v_m$ определяется формулой (16).

Перейдем теперь к систематическому изложению методов оценки огрешностей в расчетах Гордона и Барнес.

Как было указано выше, погрешность, обусловленная первым упро-цением (суммирование по $j$ в выражении (4) для $Q_{\text{вр}\,v}$ производится до начений $j_m \to \infty$) рассмотрена в работе [4].

Соответствующие поправки к значениям $\Phi^*_{\text{вн}}$ и $S^0_{\text{вн}}$ равны

$$\Delta\Phi^*_{\text{вн}} = R \ln(1-A); \quad \Delta S^0_{\text{вн}} = RB,$$

$$A = e^{-hc/kT\, D_0} \frac{\sum\limits_{v=0}^{v_m} q_v}{Q_{\text{вн}}}, \tag{39}$$

$$B = \ln(1-A) + \frac{A}{1-A}\left(T \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{dT} - 1 - \frac{hc}{kT} D_0\right),$$

$$\sum_{v=0}^{v_m} q_v = q_0 \left[1 + v'_m + \beta_1 \frac{v'_m(1+v'_m)}{2} + \beta_2 \frac{v'_m(1+v'_m)(1+2v'_m)}{6}\right]$$

$v'_m$ определяется из условия

$$G_0(v'_m) = D_0, \tag{40}$$

$D_0$ — энергия диссоциации молекул в $см^{-1}$.

Второе упрощение, связанное с аппроксимацией $q_v$ полиномом второй тепени и заменой $a_v$ на $a_0$, может внести в расчеты при высоких темпе-атурах заметную погрешность. Специально следует обсудить вопрос способе аппроксимации $q_v$ полиномом второй степени, не разобранной работе Гордона и Барнес.

Обычные способы аппроксимации по методу наименьших квадратов ли аналогичным здесь не следует рекомендовать, так как величина $q_v$ ходит в сумму (1) со статистическим весом $e^{-hc/kT} G_0(v)$. Поэтому $q_v$ наиболее важно точно аппроксимировать для малых значений $v$. Обычно коэффициенты $\beta_1$ и $\beta_2$ в формуле (7) находят, приравнивая $q_v$ по-ледовательно значениям $q_1$ и $q_2$ ($v = 1$; $v = 2$). При этом фактическое начение $q_{v_m}$ может значительно отличаться от вычисленного по фор-уле (6).

Отметим прежде всего, что зависимость выражения $q_v$ от $v$ в методе ордона и Барнес может быть легко учтена. Для этого нужно аппрок-имировать полиномом второй степени не $q_v$, а произведение $q_v \cdot a_v$. Далее, для оценки погрешности, вносимой аппроксимацией $q_v \cdot a_v$ поли-омом второй степени, аппроксимируем эту величину полиномом третьей тепени, полагая

$$q_v a_v = q_0 a_0 (1 + \beta'_1 v + \beta'_1 v^2 + \beta_3 v^3). \tag{41}$$

Коэффициенты $\beta_1$, $\beta_2$ и $\beta_3$ определяем по трем зрачениям $q_v a_v : q_1 a_1$, $q_2 a_2$ $q_m a_m$.

Соответственно для поправок к $\Phi^{*}_{\text{вн}}$ и $S^{0}_{\text{вн}}$ получаем выражения

$$\begin{aligned} \Delta\overline{\Phi}^{*}_{\text{вн}} &= (\beta_1' - \beta_1)\overline{v} + (\beta_2' - \beta_2)\overline{v^2} + \beta_3\overline{v^3}, \\ \Delta S^{0}_{\text{вн}} &= (\beta_1' - \beta_1) S_1 + (\beta_2' - \beta_2) S_2 + \beta_3 S_3, \end{aligned} \tag{42}$$

где

$$\overline{v^3} = \frac{\Sigma_3}{\Sigma_0},$$

$$S_3 = \overline{v^3} + T\frac{d\overline{v^3}}{dT} = \overline{v^3} + \frac{\Sigma^3 - \overline{v^3}\Sigma^0}{\Sigma_0}, \tag{43}$$

$$\sum{}^{3} = b\sum\nolimits_4 - a\sum\nolimits_5. \tag{44}$$

Величины $\sum_0$, $\sum_1 \ldots \sum_4$ могут быть вычислены по формулам (27), а $\sum_5$ по формулам (36), (37) или приближенно по формуле (38), полагая в них $n = 0$.

Оценим наиболее существенную погрешность, вносимую в расчеты заменой выражения для колебательной энергии $G_0(v)$ двухчленным полиномом (15). Здесь следует различать два случая, когда высшие константы ангармоничности экспериментально определены и когда они не известны.

Первый случай. Пусть экспериментально определены три константы ангармоничности $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ и $\omega_e z_e$.

В этом случае

$$G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 - \omega_0 z_0 v_4, \tag{45}$$

где

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \omega_e - \omega_e x_e + 0{,}75\,\omega_e y_e - 0{,}5\,\omega_e z_e, \\ x_0\omega_0 &= \omega_e x_e - 1{,}5\,\omega_e y_e + 1{,}5\,\omega_e z_e, \\ \omega_0 y_0 &= \omega_e y_e - 2\omega_e z_e, \\ \omega_0 z_0 &= \omega_e z_e. \end{aligned} \tag{46}$$

Ограничиваясь первыми членами разложения $e^{-hc/kT\,(\omega_0 y_0 v^3 - \omega_0 z_0 v^4}$ в ряд Маклорена, получим

$$e^{-hc/kT\,G_0(v)} = e^{-W_v}(1 - pv^3 + gv^4), \tag{47}$$

где

$$p = \frac{hc}{kT}\omega_0 y_0; \qquad g = \frac{hc}{kT}\omega_0 z_0. \tag{48}$$

Здесь предполагается, что расчет производится для температур, ограниченных условием

$$e^{-hc/kT\,D_0} \ll 1\,^*. \tag{49}$$

При выводе общих расчетных формул (10) — (14) не делалось никаких ограничений относительно вида $G_0(v)$. Поэтому эти формулы пригодны для расчета и в данном случае. Здесь только нужно иметь в виду, что максимальное квантовое число — $v_m'$ определяется теперь уравнением (40),

* Отметим, что расчет термодинамических функций для температур, при которых $hcD_0 \approx kT$, вряд ли имеет смысл.

(16). Введем обозначения

$$\sum_{kv'_m} = \sum_{v=0}^{v'_m} v^k e^{-W_v}, \tag{50}$$

$$\sum^{kv'_m} = T\frac{d\sum_{kv'_m}}{dT} = a\sum_{(k+1)v'_m} - b\sum_{(k+2)v'_m},$$

функция $W_v$ определена формулой (20).

Используя введенные нами ранее обозначения (18) и (26), получим

$$\sum_{kv'_m} = \sum_k - \sum_k^{v'_m},$$
$$\sum^{kv'_m} = \sum^k - \left[a\sum_{k+1}^{v'_m} - b\sum_{k+2}^{v'_m}\right]. \tag{51}$$

Подставляя теперь выражение (47) в уравнения (10) и используя значения (50), получим:

$$Q_{\text{кол}} = \sum_{0v'_m} - p\sum_{3v'_m} + g\sum_{4v'_m},$$
$$\bar{v} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}}\left(\sum_{1v'_m} - p\sum_{4v'_m} + g\sum_{5v'_m}\right), \tag{52}$$
$$\overline{v^2} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}}\left(\sum_{2v'_m} - p\sum_{5v'_m} + g\sum_{6v'_m}\right),$$

$$T\frac{d\ln Q_{\text{кол}}}{dT} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}}\left(\sum^{0v'_m} - p\sum^{3v'_m} + g\sum^{4v'_m}\right),$$
$$T\frac{d\bar{v}}{dT} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}}\left(\sum^{1v'_m} - p\sum^{4v'_m} + g\sum^{5v'_m}\right) - \bar{v}T\frac{d\ln Q_{\text{кол}}}{dT}, \tag{53}$$
$$T\frac{d\overline{v^2}}{dT} = \frac{1}{Q_{\text{кол}}}\left(\sum^{2v'_m} - p\sum^{5v'_m} + g\sum^{6v'_m}\right) - \overline{v^2}T\frac{d\ln Q_{\text{кол}}}{dT}.$$

Суммы $\sum_{kv'_m}$ и $\sum^{kv'_m}$ вычисляются по формулам (51). Значения ... $\sum_4$ могут быть вычислены по формулам (27), в которых величины $\ln Q_{\text{кол}}$, $\bar{v}$, $\overline{v^2}$ и т. д. находятся по таблицам Гордона и Барнес.

Суммы $\sum_5 - \sum_8$ и $\sum_6^{v'_m} - \sum_8^{v'_m}$ вычисляются по формулам (28), (36) 7).

Приведенный здесь способ расчета следует рекомендовать не только оценки, но и для внесения поправок в метод Гордона и Барнес, в этом есть необходимость. Более простой, но менее точный способ ки изложен ниже.

Второй случай. Значения высших констант ангармоничности $y_0$, $\omega_0 z_0$ и т. д. не известны. В этом случае приближенную оценку кости расчетов можно произвести, если известна энергия диссоциации екулы $D_0$. Как уже неоднократно указывалось, в методе Гордона и нес суммирование в выражениях (10) и (14) производится до значе- $v_m$, определяемого формулой (16). При этом максимальная колебаная энергия молекул $G_0(v_m)$, вообще говоря, не совпадает с экспеентальным значением энергии диссоциации. Чем больше разность

$|G_0(v_m) - D_0|$, тем, очевидно, более существенным становится учет в[...]ших констант ангармоничности.

Здесь также следует различать два случая $G_0(v_m) > D_0$ и $G_0(v_m) <$ [...] В первом случае суммирование по $v$ в выражениях (10) и (14) след[...] фактически производить до значения $v_m'$, определяемого уравнением (4[...] а не формулой (16). Для выполнения соответствующего расчета в ур[...]нения (23) следует вместо величин $\sum_k$ и $\sum^k$ ввести суммы $\sum_{kv_m'}$ и $\sum^{k}$ [...] определяемые из (51). Величины $\sum_k$ вычисляются по формулам (2[...] а $\sum_k^{v_m'}$ — по уравнениям (36) и (37). Здесь необходимо отметить, [...] внесенная таким образом поправка в расчеты по методу Гордона и Бар[...] находится в пределах погрешности вычислений термодинамических фу[...]ций, обусловленной неполнотой имеющихся экспериментальных данн[...]

При $G_0(v_m) < D_0$ приближенная оценка точности расчетов может б[...] получена введением в выражения для $G_0(v)$ дополнительного члена $\omega_0$[...] определяемого из уравнения

$$\omega_e(1 - x_e)v_m - x_e\omega_e v_m^2 + \omega_0 y_0 v_m^3 = D_0, \quad (5[...])$$

где значение $v_m$ по-прежнему находится по формуле (16). В этом сл[...]чае расчет производится по формулам (52) и (53), в которых полага[...] $g = 0$ и $\sum_{kv_m'} = \sum_k$.

До сих пор мы рассматривали в основном погрешности в расчет[...] термодинамических функций, обусловленные приближенным характер[...] метода Гордона и Барнес. Только в последнем случае произведе[...] оценка погрешности расчетов, обусловленных неполнотой экспериме[...]тальных данных.

Для выяснения целесообразности введения в метод Гордона и Бар[...] поправок, разобранных выше, необходимо оценить также погрешно[...] расчетов, обусловленную неточностью имеющихся экспериментальн[...] данных.

Отметим, что метод Гордона и Барнес дает возможность сравнитель[...] просто оценить соответствующую погрешность. Например, если значен[...] $\omega_e$ экспериментально определено с точностью $\Delta\omega_e$, то для оценки погре[...]ности $\Delta\Phi_T^*$ и $\Delta S_T^0$ достаточно вычислить $\Phi^*$ и $S_T^0$ для значений $\omega_e$ и $\omega_e + \Delta$[...]

Погрешность, обусловленная неточностью экспериментального опр[...]деления энергии диссоциации $\Delta D_0$, может быть оценена по формулам (3[...]

## ВЫВОДЫ

1. Разработан общий способ оценки погрешности вычисления терм[...]динамических функций двух атомных идеальных газов по методу Го[...]дона и Барнес.

2. Показано, что точность метода существенно зависит от отношен[...] $hcD_0/kT$ (где $D_0$ — экспериментальное значение энергии диссоциац[...] молекулы) и от отношения $D_0/G_0(v_m)$, где $G_0(v_m)$ — расчетное значение эне[...]гии диссоциации, полученное линейной экстраполяцией Борджа-Шпоне[...]

3. Предложен приближенный метод вычисления поправок к расчетн[...] формулам Гордона и Барнес для случая, когда высшие констан[...] ангармоничности $\omega_0 y_e$ и $\omega_e z_e$ экспериментально определены.

4. Указано, что метод Гордона и Барнес дает возможность сравн[...]тельно просто оценить погрешность вычислений термодинамическ[...] функций, обусловленную неточностью определения молекулярн[...] постоянных.

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
18.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

A. R. Gordon, a. C. Barnes, Journ. Chem. Phys., 1, 297, 1933.
Г. А. Хачкурузов и Б. И. Броунштейн, Журн. физ. химии, 30, 2412, 1956.
W. F. Giauque a. R. Overstreet. Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 1731 1932.
Б. И. Броунштейн, Журн. физ. химии, 31, 1606, 1957.
Е. Янке и Ф. Эмде, Таблицы функций, М.— Л, 1948.
. W. L. Miller, A. R. Gordon, Journ. Phys. Chem., 35, 2878, 1931.

---

EVALUATION OF THE ACCURACY OF GORDON AND BARNES' APPROXIMATE METHOD OF CALCULATING THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF IDEAL GASES

***B. I. Brunshtein** (Leningrad)*

Summary

The accuracy of Gordon and Barnes' method was heretofore subjected only to numa-ical tests, comparison being made with calculations of the thermodynamic functions y direct summation for temperatures up to 3000°K. In the present study an analysis vas made of the assumptions underlying the method and a general procedure was de-eloped for evaluating its error. For the case when the higher constants of anharmonicity $V_e J_e$, and $W_e Z_e$ are known an approximate method has been proposed for calculating he corrections to Gordon and Barnes' formulas.

---

# ИЗУЧЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ МНОГОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ С ПОМОЩЬЮ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

## II. ВЫТЕСНИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ $Sr^{2+}$ И $Ce^{3+}$ ПРИ ЗНАЧИТЕЛЬНЫХ ЗАПОЛНЕНИЯХ АДСОРБЕНТА

*С. Ю. Елович и В. Н. Прусаков*

Как было нами показано ранее [1], при вытеснительной хроматографии ионов $Sr^{2+}$ и $Ce^{3+}$ на хорошо набухающем адсорбенте КУ-2 существуют две концентрационные области. При концентрации 0,3 $N$ и малых скоростях движения жидкости в колонке ($\sim$1 *мл/см²мин*) применение уравнений равновесной хроматографии даст удовлетворительные результаты. При употреблении ультрамалых концентраций радиоактивных изотопов без носителей учет эффектов торможения становится необходимым.

Согласно известному уравнению равновесной хроматографии, скорость движения концентрационной точки при вытеснении ионами водорода может быть выражена уравнением

$$\left(\frac{x}{t}\right)_c = \frac{u_0}{\dfrac{\partial q_{\text{Me}}}{\partial c_{\text{Me}}} + \alpha}\,, \qquad (1)$$

Здесь $x$ обозначает расстояние, на которое передвинулась концентрационная точка $c_{\text{Me}}$ за время $t$; $u_0$— скорость движения жидкости в колонке; $\alpha$ — доля пор в шихте; в нашем случае $\alpha=0{,}5$; $\partial q_{\text{Me}}/\partial c_{\text{Me}}$— производная адсорбированного количества по концентрации для данной точки изотермы.

Для комплексообразовательной хроматографии можно получить сходное уравнение

$$\left(\frac{x}{t}\right)_{c_1} = \frac{u_0}{\dfrac{\partial q_{\text{Me}}}{\partial c_{\text{Me}}} \cdot \dfrac{1}{1+\dfrac{\partial c_1}{\partial c_{\text{Me}}}}}\,, \qquad (1a)$$

где $c_1$ означает концентрацию комплексного иона в растворе.

В нашей работе мы изучали явления вытеснительной хроматографии для адсорбированных ионов $Sr^{2+}$ и $Ce^{3+}$, в области макро- и микроконцентраций.

Использование радиоактивных изотопов $Sr^{89}$ и $Ce^{144}+Pr^{144}$ дало возможность измерять концентрацию последних непосредственно в колонке при продвижении хроматографических зон. Методические особенности наших измерений описаны подробно в [2].

Опыты с $Sr^{89}$ проводились в колонке, стенки которой были сделаны из целлулоидной пленки толщиной в 0,1 *мм*. В качестве адсорбента применялся катионит КУ-2, имеющий функциональную группу $HSO_3^-$. Емкость его составляла 3,9 *мг-экв/г* или 1,9 *мг-экв/мл*. Для опытов по десорбции ионов $Sr^{2+}$ и $Ce^{3+}$ адсорбент в водородной форме предварительно насыщался этими ионами. Адсорбированные катионы размещались в слое длиною 30—50 *мм* в зависимости от концентрации и количества раствора.

При изучении явлений вытеснительной хроматографии мы десорбировали адсорбированные на колонке ионы соляной кислотой. Через определенные промежутки времени поток раствора останавливался и производились измерения интенсивности излучения по длине колонки. По этим данным строились графики изменения хода интенсивности излучения или концентрации адсорбированных ионов как функции расстояния от начала слоя.

Для вытеснения ионов $Sr^{2+}$ мы применяли 0,3—0,5$N$ HCl; для десорбции $Ce^{3+}$1,2—$N$ HCl. При меньших концентрациях движение зоны было слишком медленно, а и более высоких концентрациях адсорбционная зона сильно размывалась по лонке в первые же минуты пуска десорбирующего раствора и поэтому не удавалось оследить за отдельными стадиями формирования зон.

Полученные при этом результаты представлены на рис. 1—5.

В соответствии с хорошо известными фактами [3] при элюции в тече-іе некоторого времени происходит формирование фронта (рис. 1, кривые и 2), затем процесс десорбции можно рассматривать как движение хро-атографической волны, форма которой уже имеет мало общего с исход-ой (рис. 1, $ABCD$).

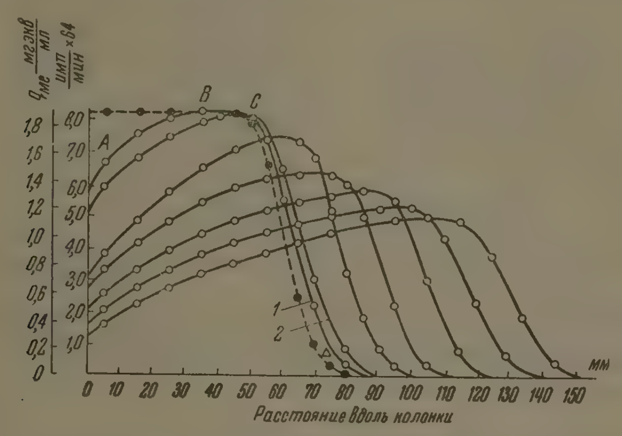



Рис. 1. Динамика десорбции ионов стронция 0,3 $N$ HCl. Объемная скорость потока равна 0,5 *мл/см²мин*, кривые сняты в различные отрезки времени

При прохождении адсорбционной волны, задний фронт с течением ремени становится более плоским, а передний мало меняет свою форму, ередвигаясь по шихте с постоянной скоростью. Высота максимума волны епрерывно уменьшается. Общая площадь кривых остается неизменной. Концентрация вытеснителя оказывает значительное влияние на скорость есорбции вследствие сдвига равновесия обменной адсорбции вправо

$$zH^{+} + RMe^{z+} \rightleftarrows zRH^{+} + Me^{z+}.$$

В табл. 1 приведены экспериментальные данные зависимости хода дви-кения концентрационных точек $Ce^{3+}$ и $Sr^{2+}$ от концентрации вытесняющей кислоты. Объемная скорость тока раствора кислоты была равна 0,5 и ,0 *мл/см²мин* соответственно.

Таблица 1

**Скорость движения хроматографической зоны ионов $Sr^{2+}$ и $Ce^{3+}$**

| Заполнение обменника, *мг-экв/мг* | Скорость движения концентрационных точек, *см/час* | | Заполнение обменника, *мг-экв/мг* | Скорость движения концентрационных точек, *см/час* | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $q_{Me}\,Ce^{3+}$ | $c_{H^+} = 1,2\,N$ | $c_{H^+} = 1,4\,N$ | $q_{Me}\,Sr^{2+}$ | $c_{H^+} = 0,3N$ | $c_{H^+} = 0,4N$ | $c_{H^+} = 0,5\,N$ |
| 0,2 | 0,53 | 0,75 | 0,6 | 0,6 | 0,91 | 1,34 |
| 0,3 | 0,65 | 1,25 | 0,7 | 0,89 | 0,98 | 1,30 |
| 0,4 | 1,06 | 1,85 | 0,8 | 1,03 | 1,25 | 1,78 |
| 0,5 | 1,43 | 2,6 | 0,9 | 1,15 | 1,55 | 2,06 |
| 0,6 | 1,68 | 4,5 | 1,0 | 1,55 | 1,89 | 2,34 |

Скорость движения концентрационных точек $Sr^{2+}$ и $Ce^{3+}$ одинаковых заполнений различна. Скорость движения $Ce^{3+}$ значительно ниже, что объясняется большой адсорбируемостью иона церия.

Так, например, трехвалентный церий при десорбции 1,2 $N$ HCl удаляется медленнее, чем стронций 0,5 $N$ кислотой.

Для сравнения экспериментальных и теоретических данных были рассчитаны скорости движения концентрационных точек заднего фронта волн по уравнению (1).

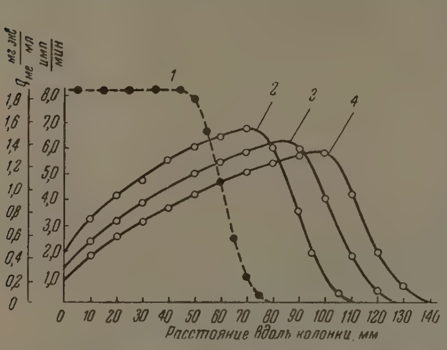



Рис. 2. Динамика десорбции ионов стронция 0,4 $N$ HCl. Объемная скорость раствора равна 0,5 *мл/см²мин*; *1* — исходный фронт; *2* — через 40 мин.; *3* — через 1 час 10 мин.; *4* — через 1 час 40 мин.

Рис. 3. Динамика десорбции ионов стронция 0,5$N$ HCl. Объемная скорость раствора равна 0,5 *мл/см²мин*; *1*—исходный фронт; *2* —через 40 мин.; *3*—через 1 час. 40 мин.

Используя уравнение Никольского, мы получаем для двузарядного иона $Sr^{2+}$

$$\left(\frac{x}{t}\right)_{c_{Sr}} = \frac{u^0}{\frac{q_{Me}^2}{c_{Me}^2}\cdot\frac{c_0^2 - c_{Me}^2}{K_2^2 (S^2 - q_{Me}^2)} + \alpha}, \qquad (2)$$

где $K_2$ означает константу обмена иона $Sr^{2+}$.

Для трехзарядного иона $Ce^{3+}$ получаем

$$\left(\frac{x}{t}\right)_{c_{Ce}} = \frac{u_0}{\frac{q_{Me}}{c_{Me}}\cdot\frac{c_0^3 - 3c_0c_{Me}^2 + 2c_{Me}^3}{3K_3^3\cdot c_{Me}(S - q_{Me})^2 + (c_0 - c_{Me})^3} + \alpha}, \qquad (3)$$

$K_3$ — константа обмена иона $Ce^{3+}$, $q_{Me}$ и $c_{Me}$ означают адсорбированное количество катионов и его концентрацию в растворе; $c_0$ обозначает концентрацию вытесняющего иона, в нашем случае иона водорода; $S$ — емкость адсорбента).

Все величины, входящие в уравнения (2) и (3), могут быть непосредственно взяты из наших опытных данных. Однако ввиду того, что эти опыты проводились в области концентраций, где нужно учитывать активности ионов, необходимо определить последние. Задача несколько упрощается тем, что адсорбционное вытеснение производилось при столь преобладающей концентрации кислоты, что ионная сила раствора оставалась почти постоянной. Так как мы измеряли концентрацию радиоизотопа непосредственно в адсорбенте, то установление равновесной его концентрации в растворе рассчитывалось по уравнению Никольского

$$c_{Me} = \frac{c_{H^+}^z}{K\left(\frac{\gamma_{Me}^{1/z}}{\gamma_{H^+}}\right)^z}\left(\frac{q_{Me}^{1/z}}{q_{H^+}}\right)^z, \qquad (4)$$

где $q_{H^+} = S - q_{Me}$ и $c_{H^+} = c_0 - c_{Me}$; $z$ — заряд иона.

Благодаря тому, что вытеснение производится при практически посто-ой ионной силе, можно положить в уравнении (4)

$$\frac{\gamma_{Me}^{1/z}}{\gamma_{H^+}} = \text{const}\ .$$

Отношение коэффициентов активности находилось из специально по-ленных статических опытов, по известной ранее определенной, тер-инамической константе обмена. Она равна 1,72 для $Sr^{2+}$ и 2,94 для $Ce^{3+}$ в расчете на 1 *г* адсорбента. Навеска адсорбента приводилась прикосновение с раствором соляной кислоты, в которой находились $Sr^{2+}$ или $Ce^{3+}$.

Начальные условия опытов выбирались так, чтобы после установления овесия концентрации ионов $H^+$ и $Me^{z+}$ в растворе и заполнения адсор-а соответствовали тем, которые были в одном из рассматриваемых ний колонки. В табл. 2 и 3 приведены данные расчета отношения фициентов активности.

Таблица 2

**Расчет отношений коэффициентов активностей $Sr^{2+}$ по данным статических экспериментов**

| новес. $c_{Sr^{2+}}$ экв/л | $c_{Sr^{2+}}^{1/2}$ | Адсорб. количество $q_{Sr^{2+}}$ мг-экв/мл | $q_{Sr^{2+}}^{1/2}$ | Адсорб. количество $q_{H^+}$ мг-экв/мл | Равновес. конц. $c_{H^+}$, г-экв/л | Константа обмена $K'_z$ | $\frac{\gamma_{Sr^{2+}}^{1/2}}{\gamma_{H^+}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,316 | 1,32 | 1,15 | 0,58 | 0,3 | 2,46 | 0,79 |
| 10⁻³ | 0,71 | 0,5 | 0,79 | 1,4 | 0,3 | 2,46 | 0,89 |

Таблица 3

**Расчет отношений коэффициентов активностей $Ce^{3+}$ по данным статических экспериментов**

| новес. $c_{Ce^{3+}}$ экв/л | $c_{Ce^{3+}}^{1/3}$ | Адсорб. количество $q_{Ce^{3+}}$ мг экв/мл | $q_{Ce^{3+}}^{1/3}$ | Адсорб. количество $q_{H^+}$ мг-экв/мл | Равновес. конц. $c_{H^+}$ г-экв/л | Константа обмена $K'_z$ | $\frac{\gamma_{Ce^{3+}}^{1/3}}{\gamma_{H^+}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,465 | 1,08 | 1,03 | 0,86 | 1,2 | 4,74 | 0,64 |
| 10⁻³ | 1,71 | 0,5 | 0,79 | 1,4 | 1,2 | 4,74 | 0,78 |

В табл. 4 и 5 приведены данные, по которым рассчитывались скорости движения концентрационных точек по уравнениям (2) и (3). На рис. 2—5 ставлены экспериментальные данные по элюции ионов стронция и ия.

В табл. 2—5 значения констант обмена приведены в расчете на шихты, согласно уравнению, получаемому из уравнения изотерм

$$K'_z = \frac{K_z}{2{,}05^{\frac{z-1}{z}}},$$

2,05 — увеличение объема 1 *мл* адсорбента в набухшем состоянии.

Как можно видеть из таблиц, экспериментальные данные мало отл чаются от расчетных. Однако мы все же должны констатировать, ч имеется хотя и небольшое, но систематическое отклонение расчетных да ных от экспериментальных. Расчетные данные на 5—6% выше экспер ментальных.

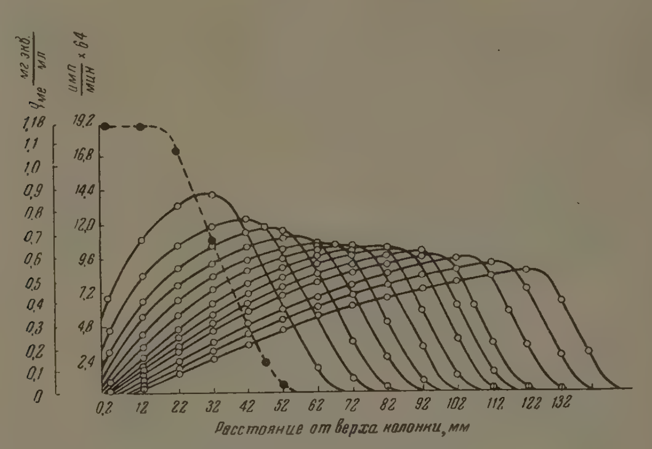



Рис. 4. Динамика десорбции церия 1,2 $N$ HCl. Объемная скорость раствора равна 1 *мл/см²мин*. Кривые сняты в различные отрезки времени

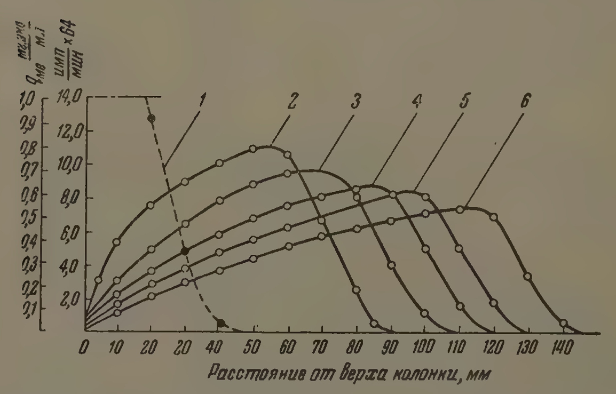



Рис. 5. Динамика десорбции церия 1,4$N$ HCl. Объемная скорость раствора равна 1 *мл/см² мин*; *1* — исходный фронт; *2* — через 1 час; *3* — через 1 час 40 мин.; *4* — через 2 часа 20 мин.; *5* — через 3 часа; *6* — через 4 часа

Истолкование вышеприведенных данных имеет, как нам кажетс существенное значение. Несомненно, что в той или другой степени дин мика хроматографии должна носить диффузионный характер, поскольк перенос ионов к месту обмена в адсорбенте происходит путем диффузи Величина градиента концентрации зависит от скорости диффузии ионо и от скорости установления равновесия реакции обмена. Как показываю почти все данные по ионному обмену на органических ионитах и резул таты хроматографических опытов, скорость диффузии ионов обычно мен ше скорости обмена и поэтому у поверхности адсорбента имеется состо

Таблица 4

**Расчет скоростей движения концентрационных точек зон. Емкость адсорбента 1,9 *мг-экв/мл* для иона $Sr^{2+}$**

| ...дсорб. ...личество $q_{Sr^{2+}}$, ...-экв/мл | Концентрац. ионов водорода $c_{H^+}$, мг-экв/мл | Адсорб. количество ионов $H^+$, $q_{H^+}$, мг-экв/мл | $\frac{\gamma_{Sr^{2+}}^{1/2}}{\gamma_{H^+}}$ | Скорость протек. кислоты $u_0$, мл/см²мин | $K_2' \frac{\gamma_{Sr^{2+}}^{1/2}}{\gamma_{H^+}}$ | Равновесная концентр. $c_{Sr^{2+}}$ мг-экв/мл | Скорость движения: рассчит. $x/t$ см/час | экспер. $x/t$ см/час |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,05 | 0,3 | 1,85 | 0,89 | 0,5 | 2,20 | $2,74 \cdot 10^{-4}$ | 0,180 | 0,17 |
| 0,1 | 0,3 | 1,80 | 0,89 | 0,5 | 2,20 | $5,66 \cdot 10^{-4}$ | 0,185 | 0,173 |
| 0,2 | 0,3 | 1,70 | 0,89 | 0,5 | 2,20 | $1,30 \cdot 10^{-3}$ | 0,241 | 0,238 |
| 0,3 | 0,3 | 1,60 | 0,89 | 0,5 | 2,20 | $2,18 \cdot 10^{-3}$ | 0,285 | 0,27 |
| 0,4 | 0,3 | 1,50 | 0,89 | 0,5 | 2,20 | $3,33 \cdot 10^{-3}$ | 0,385 | 0,36 |
| 0,5 | 0,3 | 1,40 | 0,89 | 0,5 | 2,20 | $4,80 \cdot 10^{-3}$ | 0,495 | 0,455 |
| 0,6 | 0,3 | 1,30 | 0,89 | 0,5 | 2,20 | $6,61 \cdot 10^{-3}$ | 0,63 | 0,595 |
| 0,7 | 0,3 | 1,20 | 0,89 | 0,5 | 2,20 | $9,55 \cdot 10^{-3}$ | 0,945 | 0,89 |
| 0,8 | 0,3 | 1,10 | 0,89 | 0,5 | 2,20 | $1,22 \cdot 10^{-2}$ | 1,09 | 1,03 |
| 0,9 | 0,3 | 1,0 | 0,89 | 0,5 | 2,20 | $1,68 \cdot 10^{-2}$ | 1,22 | 1,15 |
| 1,0 | 0,3 | 0,9 | 0,89 | 0,5 | 2,20 | $2,30 \cdot 10^{-2}$ | 1,64 | 1,55 |
| 1,1 | 0,3 | 0,8 | 0,89 | 0,5 | 2,20 | $3,20 \cdot 10^{-2}$ | 2,10 | 1,98 |

Таблица 5

**Расчет скоростей движения концентрационных точек зон для иона $Ce^{3+}$ Емкость адсорбента 1,9 *мг-экв/мл***

| Адсорб. ...личество $q_{Ce^{3+}}$, ...-экв/мл | Концентрац. ионов $H^+$, $c_{H^+}$, г-экв/л | Адсорб. количество водорода $q_{H^+}$, мг-экв/мл | $\frac{\gamma_{Ce^{3+}}^{1/3}}{\gamma_{H^+}}$ | Скорость протек. кислоты $u_0$, мл/см²мин | $K_3' \frac{\gamma_{Ce^{3+}}^{1/3}}{\gamma_{H^+}}$ | Конц. ионов $c_{Ce^{3+}}$, мг-экв/мл | Скорость движения: рассчит. $x/t$ см/час | экспер. $x/t$ см/час |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,001 | 1,2 | 1,9 | 0,78 | 1,0 | 3,69 | 0,0000049 | 0,30 | 0,28 |
| 0,05 | 1,2 | 1,85 | 0,78 | 1,0 | 3,69 | 0,00027 | 0,35 | 0,32 |
| 0,1 | 1,2 | 1,8 | 0,78 | 1,0 | 3,69 | 0,00059 | 0,412 | 0,40 |
| 0,2 | 1,2 | 1,7 | 0,78 | 1,0 | 3,69 | 0,0014 | 0,567 | 0,53 |
| 0,3 | 1,2 | 1,6 | 0,78 | 1,0 | 3,69 | 0,0025 | 0,713 | 0,65 |
| 0,4 | 1,2 | 1,5 | 0,78 | 1,0 | 3,69 | 0,0041 | 1,11 | 1,06 |
| 0,5 | 1,2 | 1,4 | 0,78 | 1,0 | 3,69 | 0,0062 | 1,51 | 1,43 |
| 0,6 | 1,2 | 1,3 | 0,78 | 1,0 | 3,69 | 0,008 | 1,71 | 1,64 |
| 0,7 | 1,2 | 1,2 | 0,78 | 1,0 | 3,69 | 0,0138 | 3,14 | 3,0 |
| 0,8 | 1,2 | 1,1 | 0,78 | 1,0 | 3,69 | 0,02 | 4,65 | 4,39 |
| 0,9 | 1,2 | 1,0 | 0,78 | 1,0 | 3,69 | 0,0307 | 7,10 | 6,70 |
| 1,0 | 1,2 | 0,9 | 0,78 | 1,0 | 3,69 | 0,0465 | 10,8 | 10,3 |

...ие, далекое от равновесия. При диффузионной ионообменной динамике, ...гда образуются заметные градиенты концентраций ионов в каждом ...чении шихты, мы имеем в объеме жидкости концентрацию $c^0_{Me}$, а у поверх...сти адсорбента концентрацию $c^n_{Me}$. Отношение $\frac{c^n_{Me}}{c_{Me}} = \varphi$ может служить ...рой влияния диффузионной кинетики на характер динамики хромато...афии. Если $\varphi \approx 1$, то с явлениями транспорта можно не считаться. ...сли $\varphi \ll 1$, то диффузионная кинетика должна учитываться.

В уравнении баланса, являющемся основным уравнением равновесной ...оматографии

$$u_0 \frac{\partial c_{Me}}{\partial x} + \frac{\partial q_{Me}}{\partial t} + \alpha \frac{\partial c_{Me}}{\partial t} = 0, \tag{5}$$

...нцентрация ионов $c_{Me}$ — величина, находящаяся в равновесии с адсор-

бентом. При диффузионной динамике, в равновесии с адсорбентом нахо дится концентрация ионов непосредственно у поверхности адсорбента $c^n_{Me}$, значение которой не может регистрироваться непосредственно. В урав нении баланса концентрация $c_{Me}$ уже не имеет вполне определенного смысла. Для нее нужно брать среднее значение между $c^0_{Me}$ (концентра ция в объеме) и $c_{ср}$. Чем больше емкость адсорбента и больше градиент концентрации, тем больше $c_{ср}$ будет отличаться от $c^0_{Me}$. Однако надо принимать во внимание следующее обстоятельство. Так как изменение концентрации иона происходит за счет адсорбции у поверхности адсорбента, то изменение средней концентрации иона в данном сечении равно изменению концентрации у поверхности адсорбента

$$dc_{ср} = dc^n_{Me}. \quad (6)$$

Поэтому уравнение (7) может быть записано так

$$u_0 \frac{\partial c^n_{Me}}{\partial x} + \frac{\partial q_{Me}}{\partial t} + \alpha \frac{\partial c^n_{Me}}{\partial t} = 0. \quad (7)$$

Решение этого уравнения, следовательно, будет иметь тот же вид, что и для равновесной хроматографии (1), с заменой $c_{Me}$ на $c^n_{Me}$

$$\left(\frac{x}{t}\right)_c = \frac{u_0}{\dfrac{\partial q_{Me}}{\partial c^n_{Me}} + \alpha}. \quad (8)$$

Следовательно, если можно экспериментально определять концентрацию иона непосредственно на адсорбенте, то, зная константу ионного обмена, можно установить и величину $c^n_{Me}$. В этом случае можно рассчитать ход движения фронта, не считаясь с диффузионными осложнениями.

Использованная нами методика дает возможность определять по радиоактивному излучению адсорбированное количество ионов. Как показывают табл. 4 и 5, количество адсорбированных ионов превышает количество находящихся в растворе в $10^2$—$10^4$ раз; поэтому влиянием радиации ионов, находящихся в растворе, можно пренебречь.

В силу этих обстоятельств совпадение наших экспериментальных данных с расчетными вполне закономерно и не зависит от значения величины $c_{Me}$.

Таким образом особенности примененной нами методики, позволяющей обойтись при изучении хроматографии без выходных кривых, дают возможность в некоторых случаях более просто подходить к пониманию динамики адсорбции.

## ВЫВОДЫ

1. С помощью радиометрического метода изучена вытеснительная ионообменная хроматография ионов $Sr^{2+}$ и $Ce^{3+}$ растворами соляной кислоты различной концентрации.

2. Для начального заполнения обменника на колонке в интервале $10^{-3}$—0,5 емкости получены кривые распределения концентрации ионов в зависимости от времени и от расстояния от верха колонки.

3. Выведены уравнения движения концентрационных точек по колонке для двух- и трехзарядных ионов.

4. Рассчитаны скорости движения ионов $Sr^{2+}$ и $Ce^{3+}$ по колонке и показано, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
19.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

Ю. Е л о в и ч и В. Н. П р у с а к о в, ДАН, 112, 4, 1957.
. Ю. Е л о в и ч и В. Н. П р у с а к о в, Журн. физ. химии, 31, 1359
/ i c k e, Zs. f. Angew. Chem., 19, 15, 1947.

---

# ʼUDIES ON THE CHROMATOGRAPHY OF POLYVALENT IONS BY MEANS OF LABELLED ATOMS

## II. DISPLACEMENT CHROMATOGRAPHY OF $Sr^{2+}$ AND $Ce^{3+}$ IONS ON HIGHLY COVERED ADSORBENTS

***S. Yu. Elovich* and *V. N. Prusakov* (*Moscow*)**

### Summary

The movement of chromatographic zones of $Sr^{2+}$ and $Ce^{3+}$ ions along a column has studied by a radiometric method. An equation for the movement of concentration ts along the column has been derived that has been shown to agree with experimen- ata. It has been shown that over a wide range of coverages in the cationite KU-2 tional group) the process occurs under conditions close to equilibrium.

---

# ВЛИЯНИЕ ГАЗОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТИЛЕНОВОГ ГОЛУБОГО В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

*А. Т. Вартанян*

Систематическое исследование электрических и фотоэлектрическ свойств органических соединений в твердом состоянии начато сравн тельно недавно. В наших предыдущих работах [1—4] было показано, ч слои многих красителей обладают свойствами полупроводников. За п следние годы появились работы, посвященные полупроводниковым сво ствам ряда органических соединений [5—10]. В этих работах преимущ ственно исследовались конденсированные многоядерные ароматическ углеводороды в виде прессованных порошков; среди них только нафтал [11], антрацен [12—18], тетрацен [16] и пирен [18] могли быть исслед ваны в виде монокристаллов. В настоящее время можно говорить о нов группе полупроводниковых материалов — органических полупроводн ках.

Влияние газов и паров на электропроводность органических полупр водников еще мало изучено. Нами было показано, что один и тот же г может оказать противоположное действие, смотря по тому, с каким кр сителем он взаимодействует. Так, например, кислород обратимо подавля темновую проводимость кристаллического фиолетового [4], но во мно раз увеличивает проводимость фталоцианина магния [2].

Объектом детального исследования влияния газов на электропрово ность красителей мы избрали метиленовый голубой. Его электрическ свойства были исследованы нами ранее [4]. Метиленовый голубой я ляется типичным красителем, выцветающим в результате восстановлени но обратимо регенерируемом при окислении его лейкооснования. Иссл дование метиленового голубого представляет, кроме того, значительны самостоятельный интерес благодаря его фотохимическим и индикаторны свойствам.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие слои свободного от хлористого цинка метиленового голубого получали осаждением красителя из спиртового раствора на поверхность кварцевого «пальца на который предварительно были нанесены два платиновых электрода на расстояни 1 *мм* друг от друга. Для получения зеркальных слоев необходимо, чтобы температу поверхности «пальца» была не ниже 100°. После нанесения слоя «палец» вставляли стеклянную рубашку, присоединенную к высоковакуумной установке с ртутным ди фузионным насосом. Конструкция прибора позволяла подвергать слои тепловой о работке в условиях вакуума и в атмосфере различных газов, а также изменять те пературу слоя в широком диапазоне: от —180 до 200° [1].

Токи обычно измеряли зеркальным гальванометром чувствительностью $6{,}3 \cdot 10^{-10}$ При низких температурах слоя (до —50°) токи измеряли с помощью усилителя по тоянного тока чувствительностью $2{,}8 \cdot 10^{-14}$ А.

Свежие слои в течение нескольких часов подвергались предварительной теплов обработке при 100° для удаления следов спирта, влаги и адсорбированных газо После такой обработки электропроводность слоя становится стабильной.

Мы исследовали влияние кислорода, водорода, окиси азота, сероводорода и п ров воды. Кислород был получен разложением марганцевокислого калия, водород элетролитически. Для удаления следов кислорода водород пропускался через к лонки с щелочным раствором пирогаллола. Окись азота получали из дифенилнитр зоамина, а сероводород — нагреванием смеси серы и парафина. Все газы были тщ тельно высушены.

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость тока от напряжения в условиях куума. На рис. 1 приведены для одного и того же слоя метиленоо голубого, находящегося в вакууме, вольт-амперные характеристики г различных температурах. Как видно из рисунка, линейная зависить между силой тока и прилонным напряжением хорошо вывняется. При комнатной темпеуре сопротивление исследованго слоя равно 5 · $10^9 \Omega$. Провоюсть слоев метиленового голуо, как и многих других красией, зависит от их предыстории. условиях наших опытов «удельяя» проводимость слоя метиленого голубого имела величину подка $10^{-8}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$.

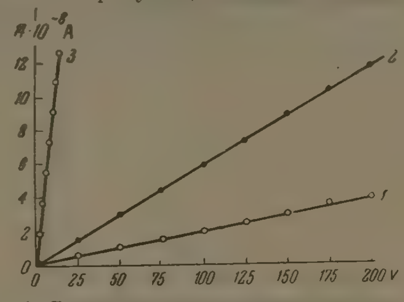



Рис. 1. Вольт-амперные характеристики метиленового голубого:
*1* — 21,5°; *2* — 40°; *3* — 100°

Зависимость провоимости от температуы в условиях вакума. Из рис. 1 видно, что температурный коэффициент провомости положителен. Мы измерили температурную зависимость роводимости многих десятков слоев метиленового голубого, полу-

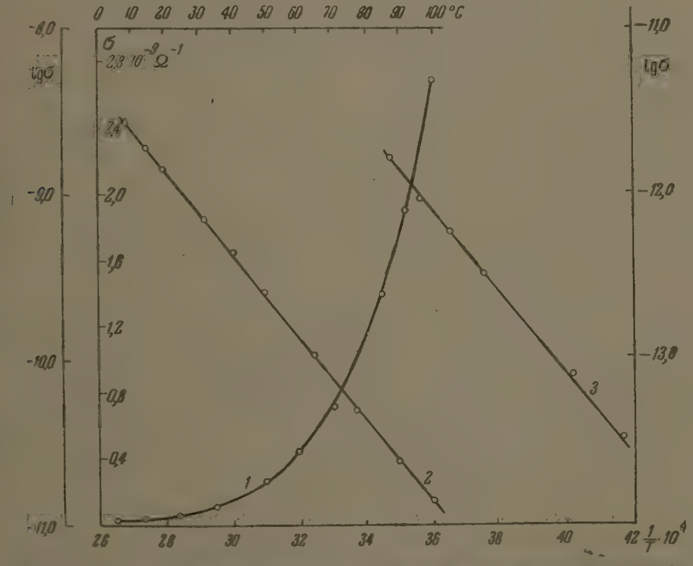



Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности метиленового голубого: *1* — в координатах σ и *t*°; *2* — то же в координатах lg σ и 1/*T* в интервале от 5 до 100° (левая шкала ординат); *3* — то же, что *2* в интервале от —33 до 15° (правая шкала ординат)

енных разными способами и обработанных в вакууме при различых температурах в течение более или менее длительного времени. Кривая *1* а рис. 2 является типичной кривой температурной зависимости провоимости и относится к интервалу температур от 5 до 100°. Аналогичная ривая была получена для интервала от —50° до комнатной температуры.

Охватить более широкий диапазон температур в условиях вакуума трудн так как при температурах выше 100° метиленовый голубой возгоняетс с заметной скоростью, а при температурах ниже —50° электропроводност его мала.

Прямая *2* на рис. 2 представляет собой температурную зависимост проводимости в координатах $\lg\sigma$ и $1/T$ по данным кривой *1*. Эта же за висимость для интервала от —33 до 15° показана прямой *3*, для получени которой был использован усилитель. Из рисунка видно, что прямые *2* и параллельны. Температурная зависимость электропроводности выра

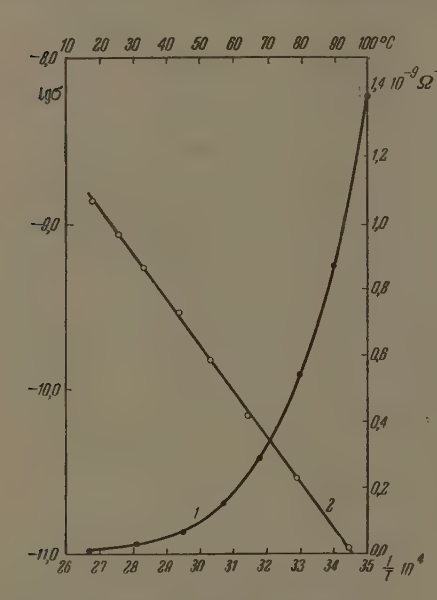



Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности тионина: *1* — в координатах $\sigma$ и $t°$; *2* — то же в координатах $\lg\sigma$ и $1/T$

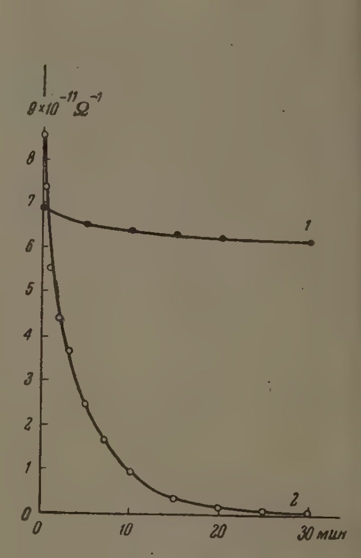



Рис. 4. Влияние кислорода на электропроводность: *1* — метиленовый голубой, $p_{O_2} = 325$ *мм*, $t = 24°$; *2* — кристаллический фиолетовый, $p_{O_2} = 10$ *мм*, $t = 24°$

жается формулой $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/2kT)$. Энергия активации $E$ не зависит о направления изменения температуры и равна 1,05 eV. В зависимости о способа получения слоя и условий его тепловой обработки в вакуум энергия активации может изменяться в пределах от 0,92 до 1,10 eV. При веденное нами ранее [4] значение $E = 1{,}05$ eV находится в указанны пределах. Полученное недавно Гуминским и Романовским [19, 20] зна чение $E = 0{,}92 \pm 0{,}05$ eV близко к значению, полученному нами. Из при веденного упомянутыми авторами рисунка, содержащего зависимост $\lg 1/R$ от $1/T$, следует, однако, что для различных исследованных ими слое величина $E$ колебалась в пределах от 0,76 до 1,08 eV. Для красителя фир мы Мейстер, Луциус и Брюнинг упомянутые авторы получили значени 1,12—1,17 eV. Величина $E$ зависит от качества вакуума, и если вакуу создается без применения жидкого воздуха, то, как правило, она имее меньшее значение.

На рис. 3 приведены температурные зависимости электропроводност тионина (фиолетового Лаута) — красителя, родственного метиленовом голубому. Экспоненциальная зависимость проводимости от температур выполняется, и энергия активации для него равна 1,1 eV.

Влияние кислорода, окиси азота и водород на электропроводность. При комнатной температуре кисло

; слабо подавляет проводимость метиленового голубого (рис. 4, кривая Несмотря на сравнительно высокое давление кислорода (325 *мм*), оводимость слоя падает за 30 мин. всего лишь на 10%, причем дальней- е падение сильно замедлено. Если при этом принять во внимание, что и комнатной температуре подавление электропроводности кислородом ратимо, то можно утверждать, что кислород слабо адсорбируется на ое метиленового голубого. Вообще говоря, кислород может оказывать вольно сильное подавление темновой проводимости красителей. Так, на- ример, электропроводность кристаллического фиолетового в присутствии слорода при давлении 10 *мм* падает 99,5% за 30 мин. (рис. 4, кривая и для восстановления начальной оводимости слоя, помимо откач- требуется нагревание до 100°.

С повышением температуры паде- е проводимости слоя метиленового лубого под влиянием кислорода ачительно ускоряется. В одном из ытов пятичасовая обработка слоя и 100° в присутствии кислорода и давлении 420 *мм* вызвала паде- е проводимости почти в 8 раз. Од- й из причин такого ускоренного па- ния проводимости могло быть теп- вое разрушение красителя, по- ольку было показано [21], что слой тиленового голубого на воздухе в зультате нагревания при 100° под- ргается необратимому деструктив- му окислению. Однако этот про- сс крайне медленный и, вероятно, отекает не без участия воды, а по- му едва ли он может оказать значи- льное влияние на величину прово- мости. Принимая во внимание тот кт, что откачка кислорода при 100° чти восстанавливает начальную проводимость слоя, можно предполо- ить, что сухой молекулярный кислород образует с красителем непроч- е соединение типа междумолекулярной ассоциации.

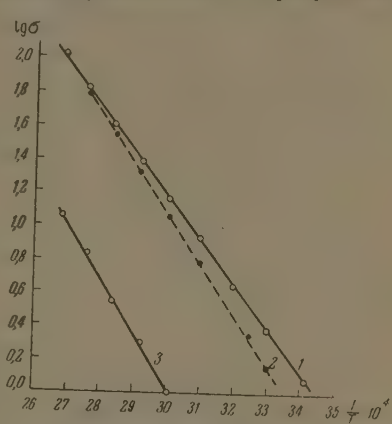



Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности метиленового голубого в координатах $\lg\sigma$ и $1/T$: *1* — вакуум, напряжение на слое 27 V; *2* — в присутствии кислорода, $p_{O_2}=420$ *мм*, 5 часовая обработка при 100°, напряжение на слое 205 V; *3* — в присутствии окиси азота, $p_{NO}=8$ *мм*, обработка при 100° в течение 90 мин., напряжение 205 V; $\lg\sigma$ берется в произвольных единицах

Влияние кислорода на метиленовый голубой сказывается не только на личине темновой проводимости, но и на величине энергии активации. ямая *1* на рис. 5 представляет температурную зависимость проводи- сти метиленового голубого в условиях вакуума, а прямая *2* представля- ту же зависимость после пятичасовой обработки при 100° в атмосфере слорода при давлении 420 *мм*. На этом рисунке по оси ординат нанесе- логарифмы величин, пропорциональных проводимости, а именно тем- вого тока; причем напряжение на слое после обработки кислородом ло выбрано таким, чтобы темновой ток при 100° был почти равен току обработки. Для сравнения наклонов прямых ($\lg\sigma$, $1/T$), полученных при зличных условиях, такой способ измерения весьма удобен. Для слоя, работанного кислородом, экспоненциальная зависимость проводимости температуры сохраняется (рис. 5), но энергия активации равна 1,22 eV есто 1,05 eV в вакууме. Обработка слоя кислородом не очень сильно азывается и на величине предэкспоненциального множителя $\sigma_0$: если обработки кислородом (рис. 5, прямая *1*) $\sigma_0$ имела величину 0,06 $\Omega^{-1}$, то сле обработки $\sigma_0 = 0{,}073\ \Omega^{-1}$. В результате откачки кислорода и дли- льной обработки слоя при 100° $\sigma_0$ и $E$ постепенно принимают значения, изкие к значениям в условиях вакуума.

Гораздо энергичнее, чем кислород, на электропроводность метилено вого голубого действует окись азота. На рис. 5 прямая *3* представля температурную зависимость проводимости слоя, в течение 90 мин. обра батывавшегося при 100° в атмосфере окиси азота при давлении всег лишь 8 *мм*. Для этого слоя $E = 1{,}33$ eV. При больших давлениях окис азота энергия активации, по-видимому, еще больше. Откачка окиси азот только частично восстанавливает начальную проводимость.

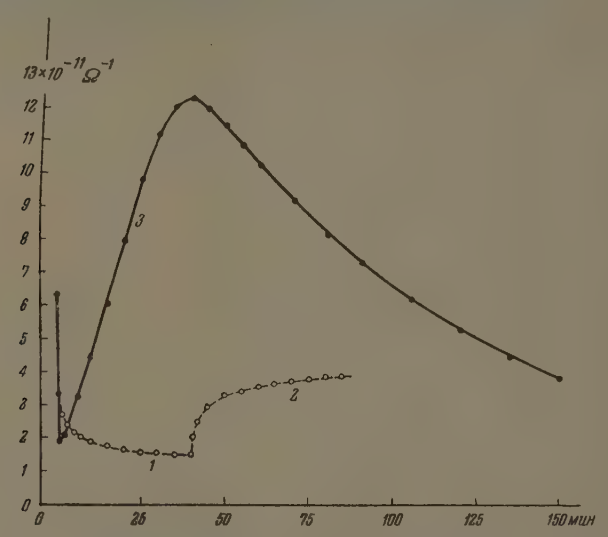



Рис. 6. Влияние сероводорода на электропроводность метиленового голубого при 24°: *1* — $p_{H_2S} = 12$ *мм*; *2* — действие вымораживания $H_2S$; *3* — $p_{H_2S} = 240$ *мм*

В отличие от кислорода и окиси азота нагревание метиленового голубо го в присутствии водорода сопровождается ростом проводимости. В резуль тате энергия активации уменьшается до 0,92 eV, т. е. достигает нижнег предела энергии активации, наблюдаемого в условиях вакуума. Несмотр на уменьшение $E$, все же невозможно однозначно решить вопрос, изме няется ли энергия активации вследствие взаимодействия красителя с водо родом или вследствие более полного удаления посредством водород адсорбированных газов, подавляющих проводимость.

В л и я н и е  с е р о в о д о р о д а  и  п а р о в  в о д ы. Сероводород являющийся сильным восстановителем, оказывает значительное влияни на электропроводность метиленового голубого. Даже при комнатно температуре сероводород при давлении в несколько миллиметров резк подавляет проводимость метиленового голубого (рис. 6, кривая *1*). В эти условиях вымораживание сероводорода приводит к частичному восста новлению начальной проводимости (рис. 6, кривая *2*). При бóльших дав лениях изменение проводимости носит сложный характер. В момен впуска сероводорода ($p_{H_2S} = 240$ *мм*) наблюдается резкое падение прово димости, аналогичное падению, наблюдаемому при малых давлениях (рис. 6, кривая *2*). Однако, спустя примерно 1 мин. после впуска газа начинается рост проводимости. Проводимость достигает максимально величины, после чего она снова падает. Время, за которое проводимост достигает максимальной величины, зависит от давления газа и толщин слоя. За 20 час. пребывания слоя в атмосфере сероводорода красител полностью обесцвечивается, а проводимость становится значительн

ше начальной. В этих условиях вымораживание сероводорода не вает роста проводимости. Все эти факты свидетельствуют о том, что леновый голубой в присутствии сероводорода претерпевает химиое изменение. Детальными спектрофотометрическими измерениями было показано, что образующееся в этих условиях бесцветное соение обладает свойствами лейкооснования [21, 22].

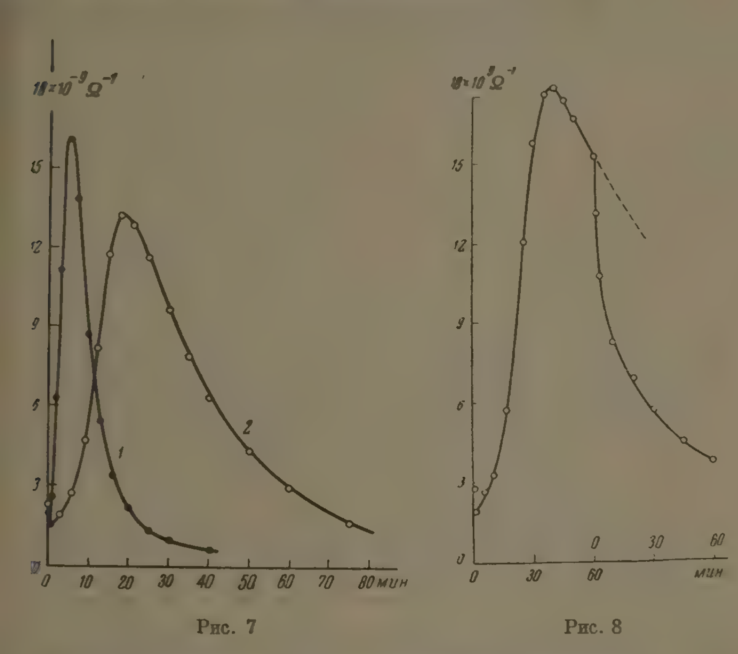



Рис. 7

Рис. 8

7. Влияние сероводорода на электропроводность метиленового голубого при 100°: *1* — $p_{H_2S} = 40$ *мм*, напряжение 4 V; 2 — $p_{H_2S} = 3$ *мм*, напряжение 9V

8. Влияние вымораживания сероводорода на электропроводность метиленового бого, $p_{H_2S} = 2$ *мм*; напряжение 9 V, температура слоя 100°. Стрелкой указано начало хода электропроводности при вымораживании

С повышением температуры скорость взаимодействия между красителем ероводородом увеличивается. При 100° подавление проводимости омент впуска сероводорода незначительное, так как при этой темпера- е наступает резкий рост проводимости вскоре после впуска газа.

Для слоев одинаковой толщины время, необходимое для достижения симальной проводимости, уменьшается с повышением давления сероорода. При давлениях 0.2 *мм* (рис. 9, кривая *1*), 3 *мм* (рис. 7, кривая *2*) ) *мм* рт. ст. (рис. 7, кривая *1*) максимумы проводимости были достигнусоответственно за 120, 18 и 5 мин. Резкое падение проводимости после тижения максимума объясняется не только более сильным взаимодейнем между красителем и сероводородом при 100°, но и тем обстоятельом, что образующееся лейкооснование при температурах выше 80° возяется с заметной скоростью, вследствие чего уменьшается количество цества между электродами. Летучестью лейкооснования следует объясь и тот факт, что при 100° проводимость слоя резко падает, если оводород выморозить (рис. 8).

Описанный способ получения лейкооснования метиленового голубого распространен нами на ряд тиазиновых, оксазиновых и трифенил-

метановых красителей, и впервые были получены спектры поглоще лейкооснований в твердом состоянии [21—23].

При комнатной температуре изменение электропроводности тион в присутствии сероводорода в общих чертах совпадает с изменением эле ропроводности метиленового голубого (рис. 9 и рис. 6, кривая *3*). Д тионина подавление сероводородом в момент впуска газа значитель меньше, чем для метиленового голубого. За 20 час. пребывания тион в атмосфере сероводорода проводимость слоя падает по отношению к м симальной проводимости всего лишь на 70%, причем слой выцвета незначительно. В аналогичных ловиях слой метиленового гол бого выцветает полностью. К пр сутствию сероводорода метилен вый голубой более чувствителе нежели тионин.

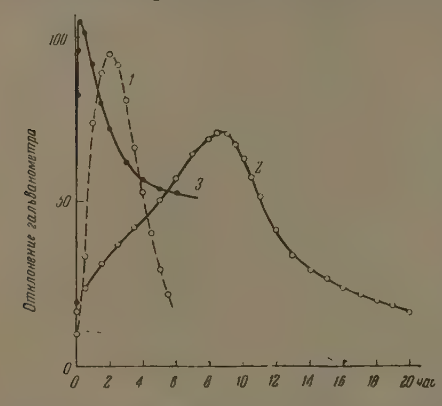



Рис. 9. *1* — влияние сероводорода на электропроводность метиленового голубого при 100°. $p_{H_2S} = 2$ *мм*, напряжение 9V; *2*—влияние паров воды на электропроводность метиленового при 100°. $p_{H_2O} = 0{,}2$ *мм*, напряжение 9V; *3*—влияние сероводорода на электропроводность тионина при 24°, $p_{H_2S} = 240$ *мм*., напряжение 9V

При 100° изменение провод мости слоев тионина в присутс вии сероводорода показано рис. 10. Кривые изменения пр водимости тионина отличаются кривых метиленового голубого н личием двух максимумов. Отсутс вие минимума проводимости, н блюдающегося у метиленового г лубого в начальный момент впу ка газа, вероятно, объясняется ре ким увеличением проводимос тионина сразу после впуска газ Это увеличение проводимости б стро сменяется падением и новь подъемом с последующим дост жением второго максимума. Вр мя, необходимое для достижен второго максимума, зависит от д вления сероводорода (рис. 10). В то время как при давлении 60 *мм* м ксимум был достигнут спустя 25 мин. после впуска газа, при давлен 5 *мм* он не был достигнут даже за 6 час. Наличие двух максимумов св детельствует о протекании нескольких процессов. Максимум, наблюда мый в момент впуска газа, вероятно, обусловлен адсорбцией, так как этой стадии, несмотря на значительное изменение проводимости, выцв тания красителя не заметно. Выцветание наблюдается на более поздн стадиях, когда появляется второй подъем проводимости.

Отсутствие двух максимумов на кривых проводимости метиленово голубого, по-видимому, следует объяснить быстрым появлением втор максимума. Чтобы проверить правильность такого предположения, мо но сравнить кривые изменения проводимости тионина в сероводороде метиленового голубого в парах воды (рис. 9, кривая *2*), поскольку де ствие паров воды на метиленовой голубой значительно слабее, чем сер водорода. Кривая *2* явно содержит два максимума и имеет отдаленное схо ство с кривой для тионина в атмосфере сероводорода (рис. 10, кривая В результате действия паров воды метиленовый голубой при температур выше 100° выцветает с заметной скоростью. Образующееся при этом бе цветное соединение обладает свойствами лейкооснования [24]. Несмот на слабое действие паров воды, все же удается спектрофотометричес обнаружить образование лейкооснования.

Изменения, претерпеваемые метиленовым голубым под влиянием сер водорода, сказываются на величине энергии активации. Для получен

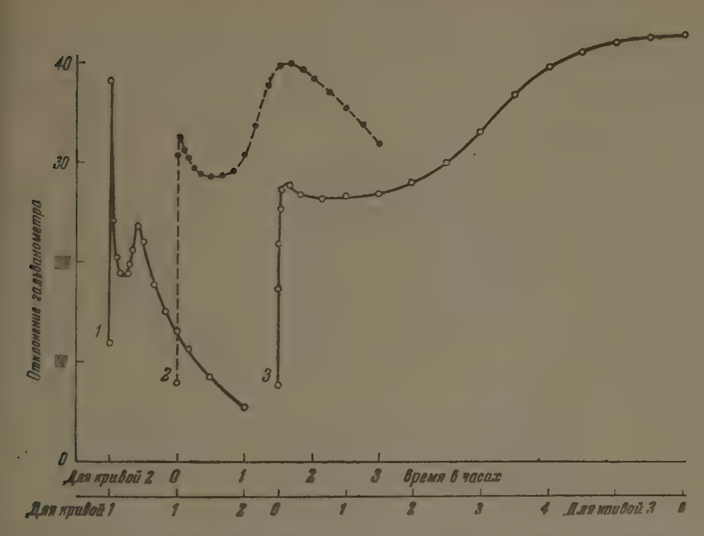



Рис. 10. Влияние сероводорода на электропроводность тионина при 100° и давлениях: *1*—60 *мм*; *2*—15 *мм*; *3*—5 *мм*. Напряжение 10V

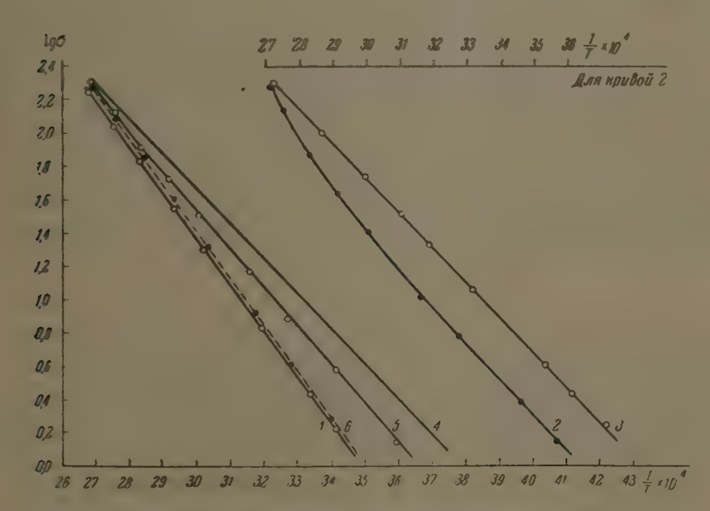



Рис. 11. Температурная зависимость электропроводности в координатах lgσ и $1/T$. *1* — метиленовый голубой в вакууме, напряжение 130V; *2* — бесцветное соединение для диапазона температур от 8 до 95°, напряжение 20V; *3* — то же, что и *2*, но для диапазона от—36 до 37°, напряжение 440V; *4* — прямая *3*, параллельно смещенная влево; *5*—голубой слой, напряжение 30V; *6*—фиолетовый слой, напряжение 150V; lgσ берется в произвольных единицах. Все измерения произведены на одном слое

температурной зависимости проводимости продукта выцветания мы ступили следующим образом. Сперва получили температурную зав мость проводимости в условиях вакуума (рис. 11, прямая *1*). За в реакционный сосуд впустили сероводород при давлении 240 *мм* и вы жали слой при комнатной температуре в атмосфере сероводорода в тече 20 час. За это время краситель полностью переходит в бесцветную фор После удаления сероводорода снова получили температурную зависим проводимости бесцветного соединения в условиях вакуума (рис. кривая *2*). Как видно из рисунка, температурная зависимость пров мости бесцветного соединения в диапазоне от 95 до 50° не удовлетвор экспоненциальному закону. Отклонение мы объясняем заметной воз кой бесцветного соединения в указанном диапазоне температур. Чт исключить влияние возгонки, мы получили температурную зависим проводимости бесцветного соединения в диапазоне от 37 до — 36°. В температурном интервале экспоненциальный закон выполняется (рис. прямая *3*). Для энергии активации бесцветного соединения было полу но значение 0,84 eV. На воздухе бесцветное соединение окисляетс вновь образуется краситель; вначале слой приобретает голубую окрас затем фиолетовую. Во всех этих стадиях превращения температур зависимость проводимости слоя подчиняется экспоненциальному зако Для слоя с голубым оттенком $E = 0{,}92$ eV (рис. 11, прямая *5*), а д фиолетового слоя $E = 1{,}05$ eV (рис. 11, прямая *6*), т. е. совпадает со з чением $E$ для исходного слоя метиленового голубого.

В заключение заметим, что полученная для бесцветного соедине энергия активации 0,84 eV представляется очень малой, ибо если ис дить из его спектра поглощения, расположенного в ультрафиолето области, то следует ожидать значительно большего значения. По-ви мому, слой бесцветного соединения, образующегося в условиях наш опыта, представляет собой примесный полупроводник. По этим же со ражениям слой метиленового голубого должен рассматриваться как п месный полупроводник или полупроводник со смешанной проводимост В пользу такого утверждения говорит и тот факт, что энергии актива метиленового голубого и тионина почти совпадают, между тем поглощ ние тионина заметно сдвинуто в сторону коротких длин волн по сравнен с поглощением метиленового голубого.

## ВЫВОДЫ

1. В условиях вакуума вольт-амперные характеристики тонких сло метиленового голубого являются прямыми.

2. Температурный коэффициент электропроводности метиленово голубого положительный.

3. Температурная зависимость проводимости метиленового голубо и тионина подчиняется экспоненциальному закону. В условиях вакуу энергии активации для метиленового голубого и тионина равны 1,05 1,1 eV соответственно.

4. Кислород и в особенности окись азота подавляют электропров ность метиленового голубого. В результате обработки слоя кислородом окисью азота для энергии активации получены значения 1,22 и 1,33 соответственно.

5. Тепловая обработка метиленового голубого в присутствии серово рода и паров воды сопровождается образованием бесцветного соединени обладающего свойствами лейкооснования. Для него энергия активац равна 0,84 eV.

6. Бесцветное соединение на воздухе окрашивается и значение энерг активации постепенно приближается к значению для метиленового гол бого (1,05 eV).

. Величина энергии активации бесцветного соединения (0,84 eV) :колько раз меньше энергии, соответствующей его ультрафиолетовому ощению. Предполагается, что исследованные слои представляют собой иесные полупроводники.

Поступила
26.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

\. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 20, 1065, 1946.
\. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 22, 769, 1948.
\. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 24, 1361, 1950.
\. Т. Вартанян, Изв. АН СССР, Серия физич., 16, 169, 1952.
\. Т. Вартанян, ДАН, 71, 641, 1950.
I. Akamatu, H. Inokuchi, Journ. Chem. Phys., 18, 810, 1950.
I. Thokuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 222, 1951.
). D. Eley, G. D. Parfitt, M. J. Perry, D. H. Taysum. Trans. Farad. Soc., 49, 79, 1953.
3. D. McMichael, E. A. Kmetko, S. Mrozowski, Journ. Opt. Soc. Am., 44, 26, 1954.
). C. Northrop, O. Simpson., Proc. Phys. Soc. B., 67, 892, 1954.
H. Pick, W. Wissman, Zs. f. Phys., 138, 436, 1954.
H. Mette. H. Pick. Zs. f. Phys., 134, 566, 1953.
;. J. Goldsmith, Bull. Am. Phys., Soc., 28, 25, 1953.
\. G. Chynoweth, W. G. Schneider. Journ. Chem. Phys., 22, 1021, 1954.
\. G. Chynoweth, Journ. Chem. Phys., 22, 1029, 1954.
\. Bree, D. J. Carswell, L. E. Lyons. Journ. Chem. Soc., 1728, 1955.
). J. Carswell. L. E. Lyons. Journ. Chem. Soc., 1734, 1955.
H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 131, 1956.
K. Guminski, W. Romanowski. Roczniki Chemii. 28. 148. 1954.
К. Гуминский. В. Романовский. Бюлл. Польской Академии наук, отд. III, 2, 487, 1954.
\. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 29, 1447, 1955.
\. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 29, 1304, 1955.
A. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 29, 1555, 1955.
\. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 30, 424, 1956.

---

FFECT OF GASES ON THE ELECTROCONDUCTIVITY OF METHYLENE BLUE IN THE SOLID STATE

***A. T. Vartanyan*** *(Leningrad)*

Summary

From determinations of the temperature dependence of electroconductivity in va- ı the activation energy of this property was obtained for layers of methylene blue and s products formed on treatment with oxygen, hydrogen, nitrogen oxide, hydrogen de and water vapor. Arguments were advanced in favor of the impurity nature of the roconductivity of the layers studied.

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЦЕНАФТЕНА С ОДНО-, ДВУХ- И ТРЕХКОЛЬЧАТЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

*В. М. Кравченко и И. С. Пастухова*

Аценафтен $C_{12}H_{10}$ может быть получен пиролизом смеси паров наф-лина с этиленом.

Кристаллы аценафтена относятся к пространственной группе $C_{2v}^{2}$ = $Pmc2$, в ячейку с размерами $a$ = 8,30, $b$ = 13,98, $c$ = 7,30 Å включе четыре молекулы; центры атомов углерода в молекуле аценафтена распол жены приблизительно в одной плоскости. [1].

Ряд интересных красителей синтезирован с использованием а-нафтена [2].

Техническим методом, приводящим, в частности, к получению аценатена, является коксование каменного угля.

В каменноугольной смоле количество аценафтена ≈1,3 — 1,5% [3 что близко к содержанию других основных компонентов [4]: фенантре 1,6%, карбазола 1,13% и т. д. Для выделения аценафтена из фракци каменноугольной смолы и его очистки важны методы кристаллизации - растворения. Для обоснования последних необходимо знание ряда фаз вых диаграмм. Ниже описаны системы аценафтена с 1,2-диметилбензоло 1,2,4,5-тетраметилбензолом, нафталином, 2-метилнафталином, 2,6-дим тилнафталином, 2,7-диметилнафталином, антраценом, фенантрен и флуореном.

В литературе для систем аценафтена с нафталином, фенантреном и флуорен есть или неполные данные (только температура начала затвердевания) [5], или данны значительно отличающиеся от наших, вследствие неточности методики [6, 7]. Кро того, опубликовано несколько исследований систем аценафтена с нитропроизводным и другими веществами. Обзор этих систем и прогноз ряда неисследованных фазовы диаграмм завершают статью.

## СИСТЕМЫ АЦЕНАФТЕНА С ОДНО-, ДВУХ- И ТРЕХКОЛЬЧАТАМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Компоненты. Названные выше десять одно- , двух- и трехкольчатых у леводородов были тщательно очищены с использованием перегонки, перекристалли зации из различных растворителей и выдерживания под вакуумом. Они имели сле дуюющие температуры плавления: аценафтен 94,9—95,2°; 1,2-диметилбензол 25,5 (±0,2°); 1,2,4,5-тетраметилбензол 79,0—79,1°; нафталин 80,0° (±0,05°); 2-метилнаф талин 34,1° (±0,15°); 2,6-диметилнафталин 110,0° (±0,1°); 2,7-диметилнафталин 97,0 (±0,1°); фенантрен 99,2—99,4°; флуорен 113,9—114,1°; антрацен 216,5° (±0 1°).

Метод исследования. Равновесия жидкость — кристаллы в систе мах с аценафтеном изучались термическим анализом; сконструированная нами удобна лабораторная установка и детали опытов описаны в [8].

Результаты опытов. Для всех изученных нами систем опре делялись температуры начала и конца кристаллизации (плавления) ряд специально составлявшихся смесей. Во всех девяти системах установле автектический тип фазовых равновесий: найдены координаты эвтекти ческих точек, как правило, хорошо подтверждавшиеся вторыми эвтекти ческими остановками на кривых температура — время. Экспериментальные данные представлены в сводной табл. 1, соответствующие 9 фазовы диаграмм изображены на рис. 1. Приведем выявленные координаты эвтек

Таблица 1

**Равновесия жидкость — кристаллы в двойных системах аценафтена**

| …трация аце-нафтена | | Температура кристаллизации, °С | |
|---|---|---|---|
| …ой | молярный % | начало | эвтектика |
| **…ценафтен — 1,2-диметилбензол** | | | |
| 00 | 100,0 | 95,1 | — |
| 18 | 86,4 | 86,4 | — |
| 36 | 75,1 | 78,5 | —28 |
| 95 | 63,8 | 69,5 | —28 |
| 39 | 51,2 | 59,0 | —28 |
| 8 | 43,6 | 51,5 | —28 |
| 61 | 34,7 | 40,6 | —28 |
| 90 | 26,1 | 29,0 | —28 |
| 05 | 17,9 | 14,1 | —28 |
| 73 | 11,4 | — 2,0 | —28 |
| 65 | 8,3 | —12,2 | —28 |
| 17 | 6,5 | —19,9 | —28 |
| 76 | 5,5 | —27,8 | —27,8 |
| 25 | 4,4 | —27,0 | —27,8 |
| 25 | 2,2 | —26,5 | —27,8 |
| 00 | 0,0 | —25,5 | — |
| — | — | — | — |
| **Аценафтен — нафталин** | | | |
| ,0 | 100,0 | 95,1 | — |
| ,85 | 89,3 | 88,6 | 48 |
| ,70 | 74,3 | 78,1 | 49 |
| ,58 | 65,6 | 71,5 | 50 |
| ,55 | 55,0 | 62,5 | 50,0 |
| ,50 | 45,9 | 53,8 | 50,0 |
| ,27 | 41,7 | 50,0 | 50,0 |
| ,08 | 39,6 | 51,8 | 50,0 |
| ,86 | 34,6 | 56,0 | 50,0 |
| ,12 | 28,2 | 60,9 | 50,0 |
| ,66 | 15,1 | 70,1 | 50 |
| ,00 | 0,0 | 80,0 | — |
| — | — | — | — |
| **…ценафтен — 2,6-диметилнафталин** | | | |
| ,00 | 100,0 | 95,1 | — |
| ,34 | 92,4 | 90,3 | 64 |
| ,46 | 81,7 | 82,9 | 65 |
| ,34 | 70,6 | 75,0 | 66 |
| ,22 | 63,5 | 69.7 | 66,5 |
| ,44 | 59,8 | 66.5 | 66,5 |
| ,70 | 56,0 | 71,2 | 66,5 |
| ,26 | 49,6 | 75,8 | 66,2 |
| ,10 | 37,4 | 87,0 | 66 |
| ,96 | 27,2 | 93,7 | 65 |
| ,24 | 15,4 | 101,3 | 64 |
| ,00 | 0,0 | 110,0 | — |
| — | — | — | — |
| — | — | — | — |
| — | — | — | — |
| **Аценафтен — фенантрен** | | | |
| ,0 | 100,0 | 95,1 | — |
| ,75 | 90,1 | 88,8 | 54 |
| ,18 | 79,6 | 81,8 | 55,2 |
| ,36 | 68,6 | 73,5 | 55,3 |
| ,35 | 59,9 | 65,9 | 55,5 |
| ,50 | 54,1 | 61,3 | 55,8 |

| Концентрация аценафтена | | Температура кристаллизации, °С | |
|---|---|---|---|
| весовой % | молярный % | начало | эвтектика |
| **Аценафтен — 1,2,4,5-тетраметилбензол** | | | |
| 100,00 | 100,0 | 95,1 | — |
| 93,57 | 92,8 | 90,5 | 48 |
| 81,42 | 79,3 | 81,3 | 49 |
| 72,54 | 69,7 | 74,2 | 50 |
| 63,12 | 59,0 | 65,7 | 50,4 |
| 54,80 | 51,3 | 58,4 | 50,4 |
| 50,96 | 47,5 | 55,0 | 50,4 |
| 48,14 | 44,7 | 52,5 | 50,4 |
| 47,25 | 43,8 | 51,4 | 50,4 |
| 45,75 | 42,3 | 50,4 | 50,4 |
| 34,16 | 31,1 | 58,9 | 50,4 |
| 25,67 | 23,1 | 65,0 | 50 |
| 16,44 | 14,6 | 71,1 | 50 |
| 9,34 | 8,2 | 74,7 | 49 |
| 0,00 | 0,0 | 79,0 | — |
| **Аценафтен-2-метилнафталин** | | | |
| 100,0 | 100,0 | 95,1 | — |
| 86,24 | 85,2 | 85,2 | — |
| 79,68 | 78,4 | 80,3 | 19,0 |
| 69,73 | 68,0 | 72,7 | 18,3 |
| 58,44 | 56,5 | 63,8 | 18,3 |
| 49,68 | 47,6 | 55,5 | 18,5 |
| 40,40 | 38,5 | 45,5 | 18,7 |
| 33,67 | 31,9 | 35,8 | 18,8 |
| 29,24 | 27,6 | 28,7 | 18,8 |
| 24,10 | 22,7 | 19,8 | 18,8 |
| 22,80 | 21,2 | 17,7 | 17,7 |
| 20,55 | 19,3 | 19,5 | 17,9 |
| 14,96 | 14,0 | 24 | 16 |
| 10,65 | 9,9 | 27 | 14 |
| 0,00 | 0,0 | 34,1 | — |
| **Аценафтен — 2,7-диметилнафталин** | | | |
| 100,00 | 100,00 | 95,1 | — |
| 89,87 | 90,00 | 87,5 | 61 |
| 78,40 | 78,6 | 79,7 | 61,0 |
| 64,89 | 65,2 | 71,1 | 60,9 |
| 57,65 | 58,0 | 63,5 | 60,7 |
| 54,80 | 55,1 | 61,6 | 60,7 |
| 52,77 | 53,1 | 60,7 | 60,7 |
| 50,11 | 50,4 | 62,1 | 60,7 |
| 44,48 | 44,5 | 67,0 | 60,7 |
| 34,95 | 35,0 | 74,1 | 60,7 |
| 24,16 | 24,4 | 81,2 | 61 |
| 14,03 | 14,2 | 87,8 | 61 |
| 9,46 | 9,6 | 91,2 | 61 |
| 0,00 | 0,0 | 97,0 | — |
| **Аценафтен — флуорен** | | | |
| 100,00 | 100,0 | 95,1 | — |
| 89,05 | 89,7 | 88,5 | 62,2 |
| 79,41 | 80,6 | 82,4 | 63 |
| 69,18 | 70,7 | 75,0 | 64,5 |
| 59,95 | 61,8 | 67,7 | 64,5 |
| 56,40 | 58,2 | 64,6 | 64,6 |
| 54,30 | 56,2 | 66,1 | 64,5 |

Таблица 1 (*продолжен*

| Концентрация аценафтена | | Температура кристаллизации, °С | | Концентрация аценафтена | | Температура кри лизации, °С | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| весовой % | молярный % | начало | эвтектика | весовой % | молярный % | начало | эвтен |
| 45,55 | 49,2 | 55,8 | 55,8 | 45,27 | 47,2 | 74,9 | 64 |
| 35,90 | 38,6 | 65,6 | 55,8 | 36,35 | 38,1 | 82,8 | 63 |
| 26,40 | 29,3 | 74,5 | 55,5 | 24,41 | 25,4 | 94,7 | 63 |
| 17,73 | 19,9 | 84,2 | 54 | 10,39 | 11,1 | 106,4 | 62 |
| 0,00 | 0,0 | 99,3 | — | 0,00 | 0,0 | 114,0 | — |
| Аценафтен — антрацен | | | | | | | |
| 100,00 | 100,00 | 95,1 | — | 67,59 | 70,6 | 114,5 | 88 |
| 94,15 | 94,9 | 91,2 | — | 56,76 | 60,3 | 161 | 88 |
| 91,86 | 92,9 | 89,5 | 88 | 48,33 | 51,6 | 170 | 88 |
| 90,26 | 91,4 | 88,0 | 88,0 | 37,56 | 41,0 | 183 | 87 |
| 88,21 | 89,6 | 95,0 | 88,0 | 26,44 | 29,4 | 193 | 86 |
| 82,41 | 84,4 | 114,3 | 88,0 | 15,79 | 17,8 | 204 | 85 |
| 77,10 | 78,4 | 129,3 | 88 | 0,00 | 0,0 | 216,5 | — |

тических точек: температура ($t_e$°С) и содержание ($x$ мол. %) аценафт в изученных системах и отметим наблюдавшиеся температуры переохл дения ($\Delta t$°С) компонентов при кристаллизации из разных смесей в у виях интенсивного перемешивания.

Аценафтен — 1,2-диметилбензол: $t_e$ 27,8°, $x = 5{,}5$ мол. %; $\Delta t$ ацен тена 2—3°, $\Delta t$ 1,2-диметилбензола 5—10°.

Аценафтен — 1,2,4,5-тетраметилбензол: $t_e$ 50,4°, $x = 42{,}3$ мол. $\Delta t$ обоих компонентов ~2—3°.

Аценафтен — нафталин : $t_e$ 50,0°, $x = 41{,}7$ мол. %; $\Delta t$ аценафт 2—3°, $\Delta t$ нафталина 1—2°.

Аценафтен — 2-метилнафталин: $t_e$ 17,7°, $x = 21{,}2$ мол. %; $\Delta t$ ацен тена 3—4°, $\Delta t$ 2-метилнафталина ~2°.

Аценафтен — 2,6-диметилнафталин: $t_e$ 66,5°, $x = 59{,}8$ мол. %; обоих компонентов 2—3°.

Ацентафтен — 2,7-диметилнафталин: $t_e$ 60,7°, $x = 53{,}1$ мол. %; обоих компонентов 1—3°.

Аценафтен-фенентрен: $t_e$ 55,8°, $x = 49{,}2$ мол. %, $\Delta t$ обоих ком нентов 1—4°.

Аценафтен-флуорен: $t_e$ 64,5°, $x = 58{,}2$ мол. % аценафтена; $\Delta t$ обс компонентов 1—3°.

Аценафтен-антрацен: $t_e$ 88,0°, $x = 91{,}4$ мол. % аценафтена $\Delta t$ обс компонентов ~1—4°.

Расчет теплоты плавления аценафтена. I зультаты термического анализа позволили рассчитать скрытую тепл плавления (растворения) $Q$ *кал/моль* аценафтена. Калориметрическ данных в литературе мы не встречали. Расчет величины $Q$ производил по известному термодинамическому уравнению И. Ф. Шредера [9]: $\ln x$ $= Q/R\ (1/T - {}^1/T_1)$. Здесь $T$°К—температура плавления аценафте $T_1$°К — температура насыщения раствора с концентрацией $x$ — мс долей, $R = 1{,}98$ *кал/моль град* — газовая постоянная.

По величинам $x$ и $T_1$ из системы аценафтена с фенантреном получе среднее значение $Q' \approx 4380$ *кал/моль*; соответственно $Q''$ аценафтена системы с флуореном $\approx 4360$ *кал/моль*; наконец, $Q'''$ аценафтена по да ным, относящимся к системе с нафталином $\approx$ 4480 *кал/моль*. Принима $Q$ аценафтена, как среднюю величину из указанных результато 4425 *кал/моль*.

лизость последних трех систем к идеальному типу может быть легко зана также путем изображения растворимости аценафтена в координа- $\ln x$, $10^4/T$: опытные данные хорошо укладываются на прямой линии.

## ТИП СИСТЕМ В СВЯЗИ СО СТРУКТУРОЙ ИХ КОМПОНЕНТОВ

Молекулы аценафтена и всех вторых компонентов описанных выше ем можно охарактеризовать плоскими сечениями, так как центры ато- углерода, образующих их скелеты, располагаются приближенно в од- плоскости. Поэтому для объяснения типа систем, образованных такими

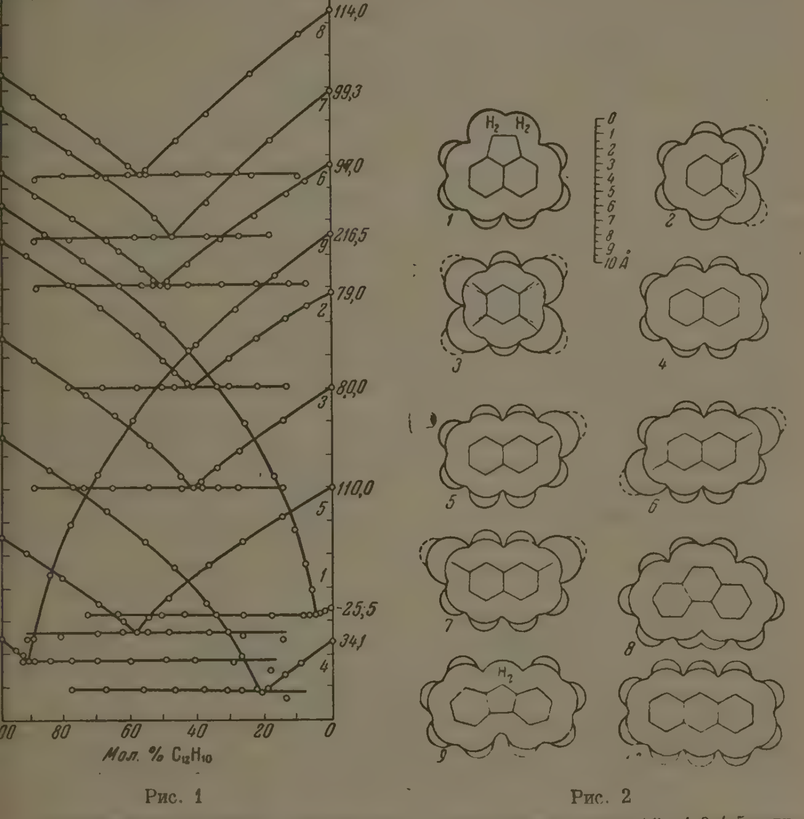



Рис. 1

Рис. 2

. 1. Эвтектические системы аценафтена с 1,2-диметилбензолом (*1*), 1,2,4,5-тетра- илбензолом (*2*), нафталином (*3*), 2-метилнафталином (*4*), 2,6-диметилнафталином 2,7—диметилнафталином (*6*), фенантреном (*7*), флуореном (*8*) и антраценом (*9*)

. 2. Разрезы *s* схематических моделей молекул: *1* — аценафтен, *2*—1,2-диметилбен- , *3*—1,2,4,5-тетраметилбензол, *4* — нафталин, *5* — 2-метилнафталин, *6*—2,6-диме- нафталин, *7*—2,7-диметилнафталин, *8* — фенантрен, *9* — флуорен, *10* — антрацен

лекулами, можно воспользоваться ранее предложенным [10] методом со- ставления формы и размеров площадей сечения моделей молекул. На . 2 изображены схематические сечения моделей молекул — компонентов ледованных систем. Эти сечения построены в определенном, указанном рисунке масштабе по структурным данным.

Структурные данные, полученные рентгено-электронно- и спектрогра- ческими методами различными исследователями для большинства ком- нентов описанных выше систем, приводятся, например, в [11]. В лите- туре мы не нашли структурных данных, характеризующих молекулы

1,2-диметилбензола и 2-метилнафталина. Разрезы моделей молекул эт двух веществ приведены на рис. 2 с использованием данных для экс риментально изученных родственных веществ: 1,2-диметилбензола — 1,2,4,5-тетраметилбензолу, 2-метилнафталина — по нафталину. Для бол шинства моделей молекул были приняты усредненные межатомные р стояния и валентные углы: $C_{ар} - C_{ар} = 1{,}4$ Å, $C_{ар} - H = 1{,}08$ $C_{ар} - C_{ал} = 1{,}54$ Å, $C_{ал} - H = 1{,}1$ Å, $< C_{ар} - C_{ар} = C_{ар} = 120°$, $< C_{ар}$ $= C_{ар} - C_{ал} = 120°$. Границы внешних контуров сечений моделей молек на рис. 2 построены на основании межмолекулярных радиусов $R_C = 1{,}72$ и $R_H = 1{,}17$ Å.

На моделях молекул 1,2-диметил-и 1,2,4,5-тетраметилбензол пунктиром отмечено влияние взаимного отталкивания соседних метил (увеличение $< C_{ар} = C_{ар} - C_{ал}$ на $\sim 3°$), выявленное экспериментальн для 1,2,4,5-тетраметилбензола [12]. Для аценафтена расстояние гру $CH_2 - CH_2$ принято 1,64 Å [1]. Атомы водорода в метильных радикал показаны на рис. 2 условно, пунктиром, так как они лишь частич могут быть изображены в плоскости рассматриваемых сечений молеку Средний цикл в флуорене принят по опытным данным [13], что да площадь сечения на $\sim 2$ Å$^2$ больше, чем ранее.

Площади $s$ разрезов моделей молекул в Å$^2$ следующие ($\pm 1$, Å аценафтена $\sim 56$, ортоксилола $\sim 44$, дурола $\sim 54$, нафталина $\sim 50$, 2-мети нафталина $\sim 55$, фенантрена $\sim 66$, флуорена $\sim 62$, антрацена $\sim 65$, 2,6-д метилнафталина $\sim 60$, 2,7-диметилнафталина $\sim 60$ Å$^2$.

Как установлено нами в предыдущих исследованиях, тип фазовых д аграмм органических систем с участием углеводородов зависит от форм размеров и свойств молекул компонентов. Описанные выше 9 систем, вкл чающих аценафтен, относятся к эвтектическому типу. Эти эксперимен тально найденные факты можно объяснить, исходя из различия форм и размеров молекул компонентов, рассматриваемых попарно для каждо из девяти систем. Разрез модели молекулы аценафтена существенно о личается от всех других разрезов на рис. 2. Поэтому сопоставление разр зов моделей молекул только с точки зрения различия их формы уже д статочно для объяснения найденного эвтектического типа рассмотренны систем; заметим, что в другом (не показанном) разрезе, перпендикуляр ном приведенному на рис. 2, молекулы всех этих веществ обладают приб лиженно одинаковой толщиной ($h \approx 2R_c \approx 3{,}44$ Å).

Подсчет отношений площадей разрезов моделей молекул компоненто показывает, что в пяти системах площади разрезов молекул компоненто весьма близки $\Delta s \approx 2$—7%. Если бы молекулы соответствующих па компонентов обладали значительным сходством формы, то при таких ма лых величинах $\Delta s$ в углеводородных системах могла быть вероятност образования твердых растворов значительных концентраций. В действи тельности это не наблюдалось именно из-за различия формы молекул.

В остальных четырех системах аценафтена величины $\Delta s = 11$—27% Значения $\Delta s > 14$—15%, как выявлено в предыдущих работах (наприме в [10]), являются достаточным основанием для возникновения эвтекти ческого типа систем даже в ряду нормальных парафинов. В рассматри ваемых системах ароматических углеводородов отличие формы компонен тов гораздо большее, чем среди парафинов, поэтому здесь вполне закономе рен эвтектический тип фазовых диаграмм.

Таким образом найденный эвтектический тип девяти двойных аценa фтенсодержащих систем объясняется как различием формы, так и разли чием размеров молекул их компонентов.

## ОБЗОР ДВОЙНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ АЦЕНАФТЕНА

В предыдущих работах нами были даны обзоры двойных органических систем с участием важнейших ароматических углеводородов: нафталина [14], антрацена [15] фенантрена [16] и флуорена [17]. Рассмотрим двойные органические системы, одним

компонентов которых является аценафтен. Весьма важно систематизировать опубликованные в литературе результаты по основным типам фазовых диаграмм для выяснения связи их с составом и свойствами компонентов. Мы располагаем данными, относящимися примерно к 50 системам с участием аценафтена, из которых девять систем описаны выше. Рассмотрим как полные фазовые диаграммы, так и кривые растворимости аценафтена, являющиеся участками таких диаграмм. Фазовые диаграммы и кривые растворимости аценафтена собраны на рис. 3—6.

На этих рисунках нет ни одной системы, в которой были бы отражены непрерывные твердые растворы, содержащие аценафтен; в описанных выше результатах наших опытов такие системы также не наблюдались. Отсутствие систем непрерывных твердых растворов с участием аценафтена среди исследованных фазовых диаграмм отличает группу систем аценафтена от систем нафталина, антрацена, фенантрена и флуорена. Последние четыре ароматических углеводорода, как известно [14—17], являются участниками некоторых систем непрерывных твердых растворов со сходными с ними по структуре ароматическими или гетероциклическими вторыми компонентами.

Системы молекулярных соединений с участием аценафтена. На рис. 3 и 4 изображено 15 фазовых диаграмм систем молеку-

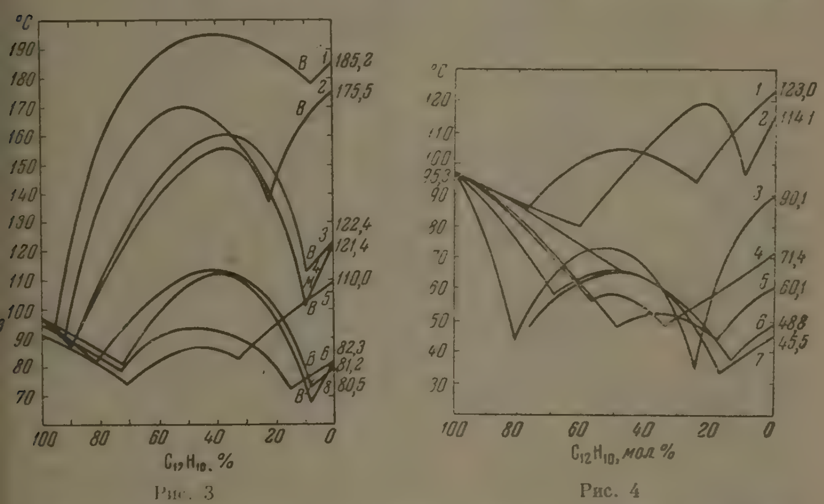



Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Молекулярные соединения в системах с участием аценафтена (*M* — мол.%, *B* — вес.%). Вторые компоненты: *1* — пикрамид, *2* — стифниновая кислота, *3* — пикриновая кислота, *4* — 1,3,5-тринитробензол, *5* — 2,4-динитрофенол, *6* — 3,5-динитротолуол, *7* — хлорпикрил, *8* — тринитротолуол

Рис. 4. Молекулярные соединения в системах с участием аценафтена (мол.%). Вторые компоненты: *1* — 2,4,6-тринитробромбензол, *2* — 1,3-нитроанилин, *3* — 1,3-динитробензол, *4* — 3,5-динитробромбензол, *5* — 2,4-динитротолуол, *6* — 3,5-динитрохлорбензол, *7* — 1,2-нитрофенол

лярных соединений с участием аценафтена; линии на диаграммах в молярных процентах обозначены буквой *M*, в весовых процентах — *B*. Все вторые компоненты, образующие молекулярные комплексы с аценафтеном, принадлежат к одной группе — нитросоединений бензола, его гомологов или производных. Возникающие в этих системах комплексы характеризуются, как правило, одинаковым молекулярным отношением аценафтена ко вторым компонентам 1:1, кроме двух исключений (с динитротолуолом 1 : 2, и нитроанилином 1 : 3), вообще говоря, подлежащих проверке. Максимумы на кривых фазовых диаграмм в большинстве своем достаточно четкие.

Системы с молекулярными комплексами аценафтена можно разделить на три подгруппы: а) с тринитропроизводными бензольного ряда: пикрамидом [18], стифниновой [19], пикратом [20], тринитробензолом [21], хлорпикрилом [22], тринитротолуолом [21], тринитробромбензолом [23]; б) с динитропроизводными бензольного ряда: динитрофенолом [24], 1,3-динитробромбензолом [23], 3,5-динитротолуолом [25], 3,5-динитробромбензолом [23], 1,3,5 динитрохлорбензолом [23], 2,4-динитротолуолом [23]; в) с мононитропроизводными бензольного ряда: 1,2-оксинитробензолом [23], нитроанилином [23].

Отметим признаки молекулярных комплексов ароматических углеводородов с нитропроизводными бензольного ряда. Здесь много наблюдений сделал Н. Н. Ефремов. Соединения углеводородов с тринитровеществами отличаются значительной проч-

ностью и устойчивостью. В ряду углеводородов наиболее резко выраженными являются соединения аценафтена и затем нафталина. Заслуживает быть отмеченной интенсивная окраска таких соединений, обычно красных или желто-красных тонов, в то время как составляющие их компоненты почти или совершенно бесцветны» [18].

В дополнение к этим наблюдениям Н. Н. Ефремова укажем, что и с динитросоединениями бензольного ряда аценафтен и нафталин образуют много комплексов, аналоги которых не обнаружены для фенантрена, флуорена и антрацена. В табл. 2 приведены температуры плавления и окраска исследовавшихся нитрокомплексов с учетом работ [18, 23].

Таблица 2

**Температуры плавления и окраска молекулярных соединений нитропроизводных бензольного ряда с многокольчатыми ароматическими углеводородами**

| Нитропроизводные | Углеводороды | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Аценафтен т. пл. 95° | Нафталин т. пл. 80° | Фенантрен т. пл. 99,3° | Флуорен т. пл. 114° | Антрацен т. пл. 216,5° |
| Пикрамид | ярко-красное | ярко-желтое | красное | желто-бурое | кроваво-красное |
| т. пл. 185,2° | 195,4° | 168,7° | 160,2° | 127,5° | 158,8° |
| Стифниновая кислота | желто-оранжевое | золотисто-желтое | оранжевое | буро-красное | рубиново-красное |
| т. пл. 175,5° | 156,0° | 165,5° | 132,7° | 127,5° | 176,3° |
| Пикриновая кислота | оранжевое | желтое | оранжево-красное | оранжев. разлаг. | красное разлаг. |
| т. пл. 122,4° | 160,8° | 148° | 132,8° | 84° | 152° |
| *Симм*-тринитробензол т. пл. 121,4° | 170° | 150° | 125° | 105° | 163° |
| Хлорпикрил | оранжевое | янтарно-желтое | оранжево-красное | золотисто-желтое | буро-красн. разлаг. |
| т. пл. 81,2° | 113,2° | 91,4° | 82,4° | 64,6° | 141,6° |
| Тринитротолуол т. пл. 80,5° | 114° | 95° | 87° | 87° | 98° |
| Динитрофенол т. пл. 110,0° | 86° | 91° | — | — | — |
| Динитробензол т. пл. 89,4° | 72° | 50° | — | — | — |
| Динитротолуол т. пл. 82,3° | 93° | — | — | — | — |
| Динитротолуол т. пл. 71,0° | 51° | 59° | — | — | — |

С мононитросоединениями бензольного ряда единичные случаи комплексообразования найдены в системах аценафтена и антрацена.

Относительно объяснения механизма образования молекулярных нитросоединений важно отметить взгляд Пфейфера, считавшего, что притяжение между реагирующими частицами возникает по следующей схеме: нитрогруппы, как имеющие большие дипольные моменты ($\approx 4D$), воздействуют индуктивно на ароматические (ненасыщенные) углеводороды, вызывая их поляризацию. Эта точка зрения была положена Бриглебом в основу работ [26] по теплотам диссоциации и дипольным моментам молекулярных комплексов нитросоединений с соответствующими углеводородами. Бриглеб предложил формулы, объединяющие энергию связи (теплоту диссоциации) $q$ молекулярного соединения с индуктивной энергией и дипольными моментами. Сопоставление его расчетов с опытными данными выглядит, например, следующим образом.

Для соединения 1,2-динитробензол-нафталин $q$ по расчету $= 1,8$ *ккал/моль*, а $q'$ по опыту — 1,6 *ккал/моль* (в растворе $CCl_4$); для соединения 1,3,5-тринитробензол-нафталин соответственно $q = 2,2$ *ккал/моль*, а $q' = 3,4$ *ккал/моль*. Заметим, что опытные данные для энергии связи в комплексах симметричного тринитробензола с фенантреном $\approx 4,0$ *ккал/моль*, а с антраценом $\approx 4,4$ *ккал/моль*. Последние три значения удовлетворительно совпадают с величинами поляризуемости углеводородов $\alpha \cdot 10^{24}$, возрастающими от нафталина [18] к фенантрену [26] и антрацену [31].

Величина поляризуемости аценафтена по нашему расчету $\approx 21$, т. е. больше поляризуемости нафталина, но меньше поляризуемости фенантрена или антрацена. К сожалению, мы не имеем калориметрических данных — энергий связи $q$ для подавляющего большинства молекулярных соединений, перечисленных в табл. 2. Поэтому дальнейшие сопоставления затруднительны.

Эвтектические системы, содержащие аценафтен. В экспериментальной части настоящей работы описано девять эвтектического типа систем с участием аценафтена; все вторые компоненты этих систем — ароматические углеводороды: с одним бензольным кольцом (1,2-диметил- и 1,2,4,5-тетраметилбензолы), с двумя конденсированными бензольными кольцами, т. е. с кольчатой системой нафталина (моно- и диметильные его гомологи), с тремя конденсированными кольцами (фенантрен, флуорен и антрацен).

Эвтектический тип этих девяти систем обсужден выше в связи со структурой молекул компонентов.

На рис. 5 изображено 19 фазовых диаграмм эвтектического типа систем с участием аценафтена, вторыми компонентами которых являются производные бензола и его гомологов: 1,2-хлорнитробензол [23], 1,3-бромнитробензол [23]; 1,4-бромнитробензол [23], 1,2-динитробензол [24]; 1,4-динитробензол [24], 1,3-оксинитробензол [24], 1,4-оксинитробензол [25], 1,4-нитробензальдегид [28], 3,4-метоксиоксибензальдегид (ванилин) [28], 3,4-динитротолуол [25], 2,6-динитротолуол [25], 4,6-динитротолуол [23]; 2,4,6-тринитрометаксилол [29]; парабензохинон [27], бензил [30], дифенил [ ]; производные аценафтена: 5-хлораценафтен [31], 5-бромаценафтен [24], 5-йодаценафтен [31].

Эвтектический тип большинства из этих 19 систем может быть легко объяснен с учетом различия структуры молекул и свойств аценафтена и вторых компонентов в соответствующих двойных сочетаниях.

Вопрос о том, что некоторые динитропроизводные бензола с аценафтеном образуют эвтектические системы, а не молекулярные соединения, в настоящей работе мы обсуждению не подвергаем, так как он требует особого рассмотрения.

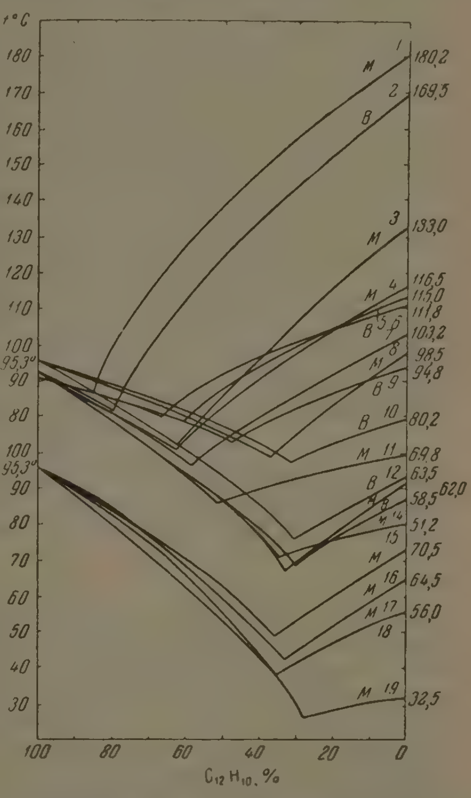



Рис. 5. Эвтектические системы. с участием аценафтена (*В* —вес. %, *М* —мол%). Вторые компоненты: *1* — 2,4,6-тринитрометаксилол, *2*—1,4-динитробензол, *3*—1,4-бромнитробензол, *4*—1,2-динитробензол, *5*— парабензохинон, *6*—1,4-оксинитробензол, *7*—1,4-нитробензальдегид, *8* — бензил, *9*—1,3—оксинитробензол, *10* —3,4— метоксиоксибензальдегид, *11*—5-хлораценафтен, *12*—2,6-динитротолуол, *13*—5-йодаценафтен, *14*—3,5-динитротолуол, *15*—5—бромаценафтен, *16*—дифенил, *17*—4,6-динитротолуол, *18* — 1,3-бромнитробензол, *19*—1,2-хлорнитробензол

К эвтектическому типу мы относим кривые растворимости аценафтена, являющиеся более или менее значительными участками фазовых диаграмм, изображенных на рис. 6. Вторыми компонентами шести систем здесь являются толуол [32], алифатические спирты — метиловый [27], этиловый [32], пропиловый [32] и бутиловый [32] и хлороформ [32]. Концентрации компонентов на рис. 6 выражены в молярных процентах. Соответствующие кривые фазовых равновесий аценафтена с различными растворителями на рис. 6 образуют две группы: группа кривых малой растворимости аценафтена в алифатических спиртах и группа кривых, характеризующих при тех же условиях температуры значительно большую растворимость аценафтена, — в толуоле и хлороформе. Объяснение различной растворимости веществ друг в друге, базирующееся на учете их различных физических и химических свойств — образование водородных связей, полярность, внутреннее давление и др. — может быть, естественно, применено для любых эвтектических систем аценафтена, включая и участки систем, характеризуемые линиями растворимости на рис. 6.

Итак, из 50 описанных и обсужденных выше систем с участием аценафтена в 15 сочетаниях фазовые диаграммы отражают образование химических соединений, а остальные 35 систем относятся к эвтектическому типу, который является преобладающим.

О прогнозе аценафтенсодержащих систем. Полученные нами экспериментальные данные и обзор опубликованных в литературе результатов позволяют высказать некоторые соображения по вопросу о прогнозе типа фазовых диаграмм систем, содержащих аценафтен.

Тип непрерывных твердых растворов, включающих аценафтен, по видимому, должен представлять большую редкость. В этом отношении весьма интересно изучение системы аценафтен — аценафтилен, где вероятность образования непрерывного твердого раствора больше, чем во многих других возможных системах (эта система включена в план наших исследований), а также систем аценафтена с продуктами его частичного гидрирования и с 1,8-диметилнафталином.

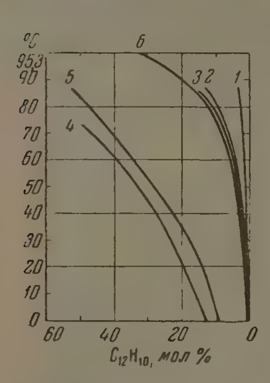



Рис. 6. Кривые растворимости аценафтена (в мол.%). *1* — $CH_3OH$; *2*—$C_2H_3OH$; *3*—$C_3H_7OH$; *4* — $CHCl_3$; *5*—$CH_3C_6H_5$; *6* — $C_4H_9OH$

До сих пор было найдено, что аценафтен образует молекулярные соединения только с различными нитропроизводными (преимущественно содержащими три нитрогруппы) бензольного ряда. Возникновение такого рода комплексов в системах аценафтена с еще неисследованными нитропроизводными бензольного ряда в некоторых случаях вероятно; сочетание соответствующих пар компонентов представляет интерес для опытной проверки.

Эвтектический тип многих неизученных систем с участием аценафтена можно предвидеть для сочетаний его с органическими веществами, обладающими различным составом, структурой, функциональными группами и свойствами. Такой прогноз является следствием общих причин, определяющих возникновение эвтектических органических систем, в частности — отражающих влияние различной структуры молекул компонентов.

## ВЫВОДЫ

1. Термическим анализом изучено девять систем аценафтена с одно-, двух- и трехкольчатыми вторыми компонентами. Найден эвтектический тип фазовых диаграмм в системах аценафтена с 1,2-диметилбензолом, 1,2,4,5-тетраметилбензолом, нафталином, 2-метилнафталином, 2,6-диметилнафталином, 2,7-диметилнафталином, фенантреном, флуореном и антраценом.

2. По структурным данным построены разрезы и определены площади сечений схематических моделей молекул компонентов изученных систем, использованные при обсуждении связи типа фазовых диаграмм со структурой составляющих их веществ.

3. По результатам термического анализа рассчитано приближенное значение теплоты плавления $Q$ аценафтена $\approx 4425$ *ккал/моль*.

4. Обсуждено 50 фазовых диаграмм двойных систем с участием аценафтена. Среди них отсутствует тип непрерывных твердых растворов. На 15 фазовых диаграммах отражены максимумы, соответствующие химическим соединениям аценафтена. Большинство известных аценафтенсодержащих систем (35 из 50) относится к эвтектическому типу.

5. Высказаны некоторые соображения относительно возможности прогноза типа неисследованных органических систем с участием аценафтена.

**Донецкий индустриальный институт им. Н. С. Хрущева**

**Поступила 30.VI.1956**

## ЛИТЕРАТУРА


1. . И. Китайгородский, Журн. физ. химии, 23, 1036, 1949.
2. . Е. Порай-Кошиц, Труды совещания по циклическому сырью, Изд-во АН СССР, 1936, стр. 37.
3. І. С. Литвиненко и Н. М. Новалевич с сотр., Кокс и Химия, 3, 47, 956.
4. І. Н. Карпухин, Труды совещания по циклическому сырью, Изд-во АН СССР, 93і, стр. 53.
5. І. G. Frank, Brennstoff — Chemie, 34, № 3/4, 36, 1953.
6. О. Ф. Клочко — Жовнир, Журн. прикл. химии, 22, 1292, 1949.
7. О. Ф. Клочко-Жовнир, Журн. прикл. химии, 21, 309, 1948.
8. З. М. Кравченко, Журн. физ. химии, 13, 133, 1939.
9. И. Ф. Шредер, Горн. Журн., № 12, 272, 1890.
10. З. М. Кравченко, Журн. физ. химии, 24, 1033, 1950.
11. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, 1950.
12. Д. М. Робертсон, Успехи химии, 4, 1935.
13. D. M. Burns, Journ. Iball, Nature, 173, 635, 1954.
14. В. М. Кравченко, Укр. хим. журн., 19, 21, 1953.
15. В. М. Кравченко, Укр. хим. журн., 19, 599, 1953.
16. В. М. Кравченко, Укр. хим. журн., 18, 473, 1952.
17. В. М. Кравченко, Журн. прикл. химии, 25, 943, 1952.
18. Н. Н. Ефремов, Изв. ин-та физ. хим. анализа, 1, 441, 1919.
19. Н. Н. Ефремов, ЖРФХО, 51, 553, 1919.
20. Н. Н. Ефремов, Изв. ин-та физ. хим. анализа, 1, 372, 1919.
21. Н. Н. Ефремов, Изв. Петрогр. политехн. ин-та, 28, 217, 1919.
22. Н. Н. Ефремов, Изв. ин-та физ. хим. анализа, 1, 422, 1919.
23. Н. Н. Ефремов с сотр., Изв. АН СССР, 30, 515, 1936.
24. R. Kremann u. Haas, Monatsch. f. Chem., 40, 189, 1919.
25. R. Kremann, с сотр., Monatsh f. Chem., 44, 65, 1923.
26. G. Brigleb, Zs. phys., Chem., (B) 26, 63, 1934.
27. R. Kremann, с сотр., Monatsh. f. Chem., 43, 269, 1922.
28. De Fazi, Gazz., 46, 334, 1916.
29. Н. Н. Ефремов и А. М. Тихомирова, Изв. ин-та физ. хим. анализа, 4, 5.
30. Pavlevski, Anz. d. Akad. Wiss., Krakau, 6, 379, 1893.
31. Crompton a. Walker, Journ. Chem. Soc., 101, 958, 1912.
32. Speyers, Am. Journ. Sci., 4, 294, 1902.


---

## STUDY OF THE CRYSTALLIZATION OF ACENAPHTENE IN ONE-, TWO- AND THREE RING HYDROCARBON SYSTEMS. REVIEW OF ACENAPHTHENE SYSTEMS


***V. M. Kravchenko*** **and** ***I. S. Pastukhova*** *(Stalino)*


### Summary


A study by means of thermal analysis has been made of nine systems of acenaphthene with one-, two- and three ring compounds as second components. For systems of acenaphthene with 1,2-dimethylbenzene, 1,2,4,5-tetramethylbenzene, naphthalene, 2-methylnaphthalene, 2,6-dimethylnaphthalene, 2,7-dimethylnaphthalene, phenanthrene, pyrene and anthracene an eutectic type of phase diagram has been found.

Based on structural data the cross sections have been constructed of molecular models of the components in the systems investigated and the surface areas of these sections determined, the results being used in discussing the connection between the type of phase diagrams and the structure of the components.

The approximate value for the heat of melting *Q* of acenaphthene calculated from the data of thermal analysis ~ 4410 *cal/mole*.

# МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКАХ ПАЛЛАДИЯ

*В. В. Остроумов*

До настоящего времени не существует общепринятой точки зрен относительно причин, вызывающих появление внутренних напряжен в электролитических осадках металлов [1—5].

В представленной работе на примере осаждения палладия сделана п пытка разобраться в основных закономерностях, связывающих услови электролиза и величину механических напряжений. Применение палл дия для этой цели казалось особенно интересным, учитывая способнос этого металла поглощать значительные количества водорода и при эт заметно увеличивать свой объем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика работы. Существует несколько методов, предложенных для изм рения внутренних напряжений в электролитических осадках, и несколько тип приборов контрактометров, с помощью которых осуществляются эти измерения [6—

В настоящей работе напряжения определялись по величине отклонения свобо ного конца гибкого катода, другой конец которого был жестко закреплен. Паллад осаждался только на одну сторону полосн другая сторона покрывалась тонким сло изолирующего вещества. Материалом для к тодов служили латунь и нержавеющая стал Длина катодов 4 *см*, ширина 0,5 *см*, толщ на 0,1 *мм*.

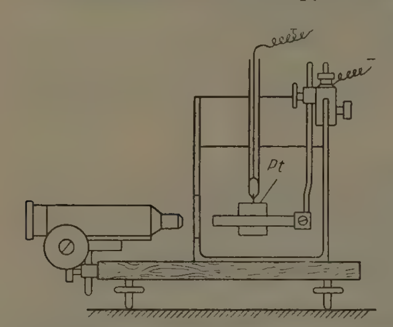


Рис. 1. Лепестковый контрактометр

Латунные полоски перед осаждением па ладия очищались тонкой наждачной шкурк и обезжиривались венской известью. Полос из нержавеющей стали никелировались коро кое время в ванне, содержащей большое кол чество серной кислоты (50 *г/л* $H_2SO_4$ и 150 г $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) при большой плотности тока ( *mA/см*$^2$). При таких условиях образуется сло никеля, прочно сцепленный с основой из не жавеющей стали. Поверх никеля осаждало слой меди толщиной 0,5 $\mu$ из цианистой ва ны, получающийся блестящим при относител но низких плотностях тока. Слой меди пр дальнейшем осаждении палладия защищал нержавеющую сталь от возможного нав дораживания. Одна сторона полосок покрывалась тонким слоем разогретой вакуумно замазки, изготовленной на основе вазелина и каучука. Слой замазки после охлаж дения оставался пластичным и не препятствовал изгибу полосок.

Проверочные опыты показали, что при катодной поляризации в 1%-ном раствор щелочи омедненные полоски из нержавеющей стали не изгибаются. Это свидетельств вало о надежности применявшейся методики.

Полоски, укрепленные одним концом в токопроводящем зажиме, помещались стеклянный электролизер емкостью в 150 *см*$^3$ так, чтобы ребро полоски длиной 0,5 с располагалось вертикально (рис. 1). Сосуд имел плоско-параллельное окошко дл наблюдений за перемещением гибкого катода, положение конца которого отмечалос по окулярной шкале горизонтального микроскопа, имеющего увеличение от 50 до 10

Опыт показал, что полоски из латуни и нержавеющей стали дают одни и те же р зультаты измерений. Нержавеющая сталь имеет некоторые преимущества, так как о на и та же полоска может быть использована много раз.

Осаждение палладия осуществлялось из фосфатной ванны следующего состав палладия 20—5—1,2 *г* (металла на литр раствора), фосфата натрия 100 *г/л*, фосфат аммония 20 *г/л*, хлористого аммония 25 *г/л*, водного аммиака до pH=9.

анодом служила платиновая пластинка. Опыты производились при комнатной ратуре в покоящемся электролите. Отсчеты положения конца гибкого катода олжались и после прекращения электролиза.

В некоторых случаях измерялся потенциал, возникающий при поляризации ка- Для этой цели в сосуд контрактометра помещался электролитический ключ, олненный испытуемым электролитом и соединенный с каломелевым электродом нения. Измеренные потенциалы относились к потенциалу нулевого водородного трода.

Величины внутренних напряжений рассчитывались по уравнению (см. [4, 8])

$$P = \frac{1}{3} E \frac{d^2 z}{t l^2} \left(1 + \frac{E_c}{E} \frac{t}{d}\right), \tag{1}$$

$P$ — внутреннее напряжение в *кг*, отнесенное на 1 *см*² поперечного сечения осадка ладия, $E$ и $E_c$ — модули упругости, соответственно, материала полоски и металли- ого палладия, $d$—толщина полоски, $z$— отклонение конца полоски, $t$ — толщина палладия, $l$ — длина полоски.

Модуль упругости принимался равным: для латуни $1.10^6$ *кг/см*², для нержавею- стали $2{,}2\cdot10^6$ *кг/см*² и для палладия $1\cdot10^6$*кг/см*².

Толщина слоя палладия, осаждаемого в конце опыта, обычно не превышала 1 $\mu$, тому поправочный член в уравнении (1)

$$\left(1 + \frac{E_c}{E} \frac{t}{d}\right)$$

значение от 1,005 до 1,010. Так как точность измерений с контрактометром едва достигает 10%, ошибкой в 0,5—1,0%, вносимой отбрасыванием поправочного мно- еля, можно было пренебречь. Вследствие постоянства длины, ширины и толщины ких полосок расчетные формулы принимали простой вид: для латуни $P = 2{,}083 \frac{z}{t}$ я нержавеющей стали $P = 4{,}583 \frac{z}{t}$.

Результаты экспериментов. Существенное значение ановления тех или иных величин внутренних напряжений в осадках лладия имеет выход металла по то- Данные выхода по току, относя- еся к ваннам, содержащим 20; 5 и г/л палладия, приводятся на рис. 2.

Выход палладия для ванны с 20 *г/л* алла близок к 100% в пределах ис- анных плотностей тока. Понижение ержания палладия в электролите чет за собой уменьшение выхода по у. В ванне с 5 *г/л* палладия это ньшение наблюдается при плотно- х тока, превышающих 1,5 mA/*см*². лектролите, содержащем 1,2 *г/л* пал- ия, выход по току оказывается ьше 100% при всех испытанных тностях тока. Так, для плотности а 0,5 mA/*см*² выход палладия, равен %; для 2 mA/*см*²—всего 28%.

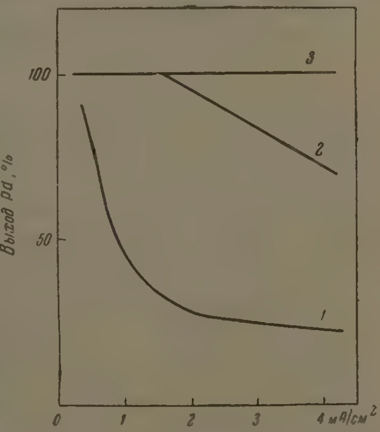



Рис. 2. Выход палладия по току в фосфатных электролитах, содержащих: 1—1,2; 2—5 и 3—20 *г/л* Pd

Снижение выхода палладия сопро- ждается усилением параллельно иду- о процесса образования водорода. тех случаях, когда выход пал- ия не сильно отличается от 100%, водород остается растворенным садке металла и не дает пузырьков на поверхности катода. В таких овиях осаждается компактный, блестящий слой палладия. Если выход ладия заметно ниже 100%, на катоде выделяются пузырьки водорода,

и осадок палладия получается матовым. Электролиз, сопровождающий обильным выделением водорода, приводит к образованию рыхлых, ч- ных осадков, напоминающих палладиевую чернь.

Осадки палладия, как правило, обнаруживают стремление к сжати и слой палладия оказывается расположенным на вогнутой стороне и- гнутого катода.

Отклонение конца гибкого катода при электролизе раствора с 20 палладия начинается тотчас, как только включается ток (рис. 3, *а*). Ве- чины отклонений найдены почти пропорциональными продолжитель- сти прохождения тока или почти пропорциональными толщине слоя п- ладия *.

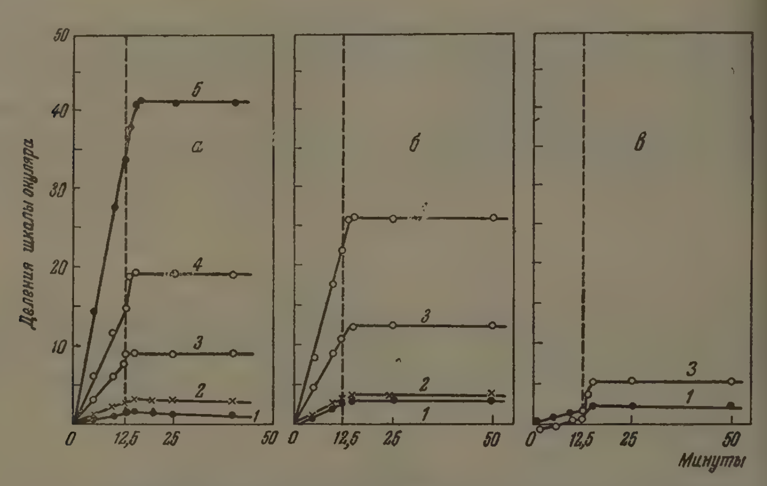



Рис. 3. Отклонение лепестка контрактометра в зависимости от плотности тока и времени электролиза: *а* — электролит с 20 *г/л* палладия; *б* — электролит с 5 *г/л* палладия; *в* — электролит с 1,2 *г/л* палладия. *1* — $i = 0,5$; *2* — $i = 1$; *3* — $i = 2$; *4* — $i = 4$; *5* — $i = 8$ mA/*см*².

На рис. 3 вертикальная пунктирная прямая указывает момент, в кот рый производилось выключение тока (через 12,5 мин. после начала эле тролиза). Замечательно, что при выключении тока изгиб катода самопр извольно и скачкообразно увеличивается в сторону возрастания сжати Это увеличение наблюдается при всех плотностях тока.

После прекращения электролиза, спустя несколько минут, внутре ние напряжения достигают постоянной величины, не меняющейся в теч ние длительного промежутка времени.

Наблюдения, выполненные с электролитом, содержащим 5 *г/л* палл дия (рис. 3, *б*), дают те же закономерности, которые были отмечены д более концентрированного раствора. Отчетливо видно, однако, что откл нение катода здесь выше, чем в предыдущем случае.

С электролитом, содержащим 1,2 *г/л* палладия, получены несколь своеобразные результаты (рис. 3, *в*). При низкой плотности тока (0,5 m /*см*²) кривые напоминают предыдущие данные, но при токе 2 mA/*см*² имек ся существенные различия. В самом начале электролиза внутренние н пряжения имеют знак, противоположный обычному,— осадок расширя ся. По мере возрастания толщины слоя палладия расширение пос пенно исчезает и осадок начинает испытывать небольшое сжатие. Д

* Одно деление шкалы окуляра отвечает длине в $1,13 \cdot 10^{-2}$ *см*; полоски латунн

…сти тока 2 $mA/см^2$ характерен особенно значительный скачок в … сжатия после прекращения прохождения тока.

Д…ные, полученные при различных условиях электролиза и разных …их электролита, в том изображении, в котором они представлены … трудно сопоставить между собой, так как толщина слоя палладия … и то же время электролиза и при одной и той же плотности тока …на для разных электролитов вследствие неодинакового выхода …ция по току. Пересчет результатов, соответственно уравнению (1), …величины внутренних напряжений, выраженные в $кг/см^2$, что позво… провести соответствующие сравнения. Рассчитанные величины …нних напряжений представлены на рис. 4 *. Из рассмотрения при…ных рисунков видно, что сжатие в осадках во время прохождения

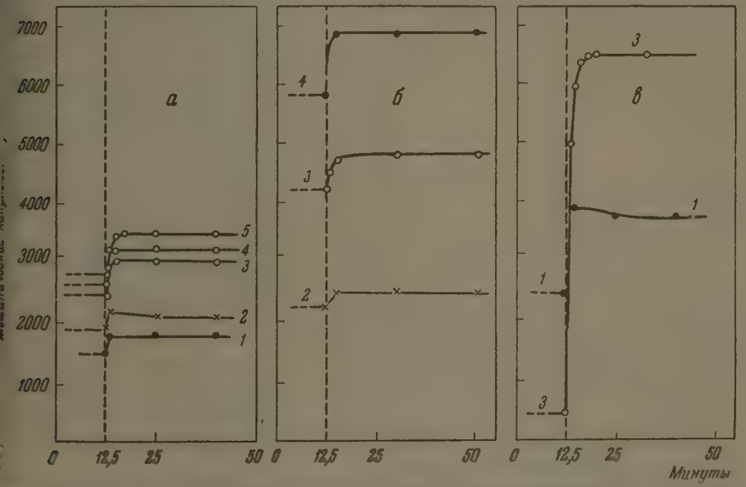



Рис. 4. Внутренние механические напряжения в электролитических осадках палладия до и после выключения поляризующего тока; *а* — электролит с 20 *г/л* палладия; *б* — электролит с 5 *г/л* палладия; *в* — электролит с 1,2 *г/л* палладия. Номера кривых соответствуют обозначениям на рис. 3.

…тем выше, чем больше плотность тока. Исключением из этого явля… данные, полученные с ванной, содержащей 1,2 *г/л* палладия.

…ачок в увеличении сжатия, наблюдаемый после выключения тока, …т с увеличением применявшейся плотности тока. Причем величины …ренних напряжений, устанавливающиеся к концу наблюдений после …очения тока, тем выше, чем ниже содержание солей палладия в элек…те и чем выше применявшаяся плотность тока.

…пряжения, возникающие в осадках палладия, могут достигать …их значений — до 7000 $кг/см^2$, которые могут явиться причиной …шения палладиевых слоев.

…есь уместно отметить, что В. С. Иоффе [3] наблюдал в электролити…х осадках никеля напряжения в 3500 $кг/см^2$, М. Л. Перцовский [4] …ктролитических осадках хрома — 6600 $кг/см^2$. Таким образом, …ие напряжения не являются особенностью, присущей только осад… палладия.

…тересно указать, что по данным Ф. Ф. Витмана и Н. И. Давиденко… сопротивление на разрыв электролитических осадков хрома лежит

---

* На рисунках не приведены напряжения, появляющиеся в начальный период …олиза, так как из-за погрешностей в оценке небольших толщин палладия они …не надежны.

в пределах 5000—6000 *кг/см²*, т. е. вероятные величины внутренни[х на]пряжений хрома могут превышать его сопротивление на разрыв. Им[енно] этим обстоятельством ряд авторов объясняет появление сетки тре[щин,] образующихся в осадках хрома.

Сопротивление на разрыв электролитически осажденного палла[дия,] к сожалению, неизвестно. Для отожженных образцов массивного палл[адия] эта величина принимается равной 2100 *кг/см²*, т. е. она почти в 3 [раза] меньше, чем напряжения, которые могут возникать в слоях электрол[итиче]ческого палладия.

Сопоставление результатов определения выхода палладия по то[ку с] данными по внутренним напряжениям позволяет заключить, что ко[нечные] внутренние напряж[ения] (вызванные сжатием осадка [пал]ладия) велики при услов[иях,] когда выход по току для [во]дорода значителен.

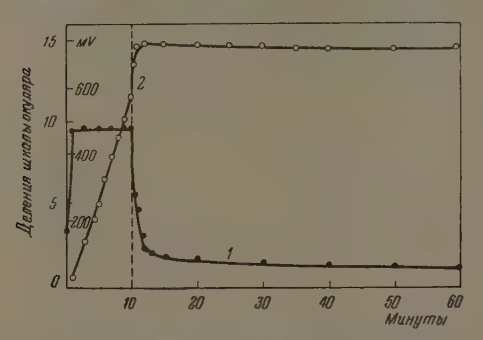



Рис. 5. Отклонение лепестка контрактометра и потенциал поляризации. Электролит с 20 *г/л* палладия. Плотность тока 4 mA/*см²*: *1*— потенциал; *2* — механические напряжения

Совместное выделение [пал]ладия и водорода приводи[т к] образованию на катоде оса[дка,] представляющего собой неус[той]чивую систему, состоящу[ю из] водорода и металла с рас[шир]енной кристаллической ре[шет]кой. Осадок еще во время эл[ект]ролиза начинает распадатьс[я на] металл и водород, уходящи[й за] пределы катода. Этим вызыв[ает]ся сжатие твердой фазы и по[яв]ление внутренних напряже[ний.] Сжатие осадка становится [осо]бенно значительным, когда выключается ток и прекращается постав[ка к] катоду свежих порций водорода.

Небольшое расширение осадка, обнаруживаемое в электролите с 1,2 [г/л] палладия в начальный период электролиза при токе 2 mA/*см²*, пр[ои]ходит, очевидно, вследствие того, что на катоде в первый момент выдел[яет]ся чистый металл. По мере обеднения прикатодного слоя жидк[ости] ионами палладия появляются условия, благоприятствующие раз[ряду] ионов водорода. Образующийся водород растворяется в слое паллади[я и] несколько увеличивает его объем. Однако последующий процесс разруше[ния] неустойчивой системы и отдачи ею водорода в окружающую жидк[ость] вызывает настолько сильное сжатие твердой фазы, что оно перекры[вает] начальное расширение осадка. В итоге, спустя несколько минут от на[чала] электролиза, расширение осадка прекращается и начинается его сжа[тие.]

Дополнительные сведения относительно процессов, происходящи[х в] осадках палладия, дают измерения потенциала катода. Измерения по[тен]циала в нашем случае производились при доступе кислорода возду[ха в] электролит, что вызывало относительно быструю деполяризацию ка[тода] после выключения тока.

Электролиз фосфатного палладиевого электролита при токе в 4 mA[/см²] и при содержании в растворе 20 *г/л* палладия вызывает появление ка[тод]ного потенциала поляризации, равного 480 mV. Эта величина почт[и не] меняется в течение электролиза (рис. 5). После выключения тока з[аме]чается плавное, сначала быстрое, затем медленное снижение потенц[иала] до величины, существовавшей к началу электролиза.

Внутренние напряжения (*кг/см²*) при тех же условиях электро[лиза] остаются почти неизменными во время прохождения тока, давая, [как] всегда, скачок после выключения тока.

Интересные результаты были получены при испытании электрол[ита]

…ащего 1,2 *г/л* палладия. Электролиз током в 2 mA/*см*² дает потен… …оляризации, равный 680 mV. Прекращение электролиза вызывает …е снижение потенциала катода до значения 280 mV (участок *а* — *б*, …). Но вскоре потенциал самопроизвольно увеличивается до 320 mV …ется на этом уровне почти в течение 20 мин. (участок *б* — *в* — *г* на … кривой). Далее потенциал снижается до величины, существовав… …началу электролиза.

…ханические напряжения, измеренные одновременно с потенциалом, …дены также на рис. 6. Выключение тока приводит, как обычно, …на к резкому возрастанию сжатия, но затем это возрастание замед… …(участок *Б* — *В* на кривой рис. 6). Спустя примерно 20 мин. от …та перерыва тока внутренние напряжения достигают максимальной …ины (точка *Г* на той же …й). В дальнейшем на… …ения меняются мало. …еденные формы кривых …циала и внутренних на… …ений хорошо воспроиз… …тся.

…ледует подчеркнуть, что …ренние напряжения пос… …ыключения тока дости… …максимальной величины …лизительно в тот момент, …торый потенциал обна… …ивает второе резкое сни… …е (точки *г* и *Г* на кри… …рис. 6).

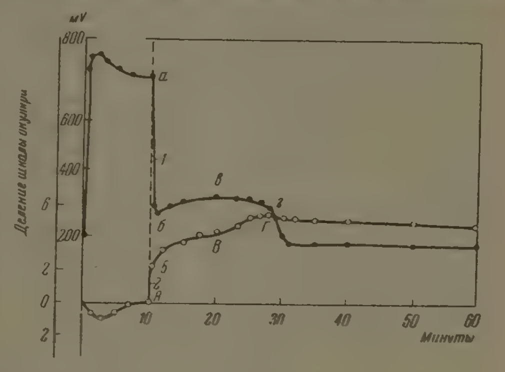



Рис. 6. Отклонение лепестка контрактометра и потенциал поляризации. Электролит с 1,2 *г/л* палладия. Плотность тока 2 mA/*см*². *1* — потенциал; *2* — механические напряжения.

…аблюдения устанавли… …, таким образом, суще… …вание для свежеосажден… …палладия задержек в …изменений потенциала и …ренних напряжений. Они свидетельствуют о наличии медленно иду… …превращений в осадках палладия, которые сводятся, очевидно, к …аду неустойчивой системы, состоящей из палладия и водорода. …бождающийся водород поддерживает потенциал катода на некотором …ком уровне, пока в осадке присутствует неустойчивая фаза. Лепесток …рактометра ведет себя в этом случае, как водородный электрод с значи… …ным запасом водорода в слое палладия.

…ремя, в течение которого потенциал испытывает задержку, естествен… …ависит от количества водорода, поглощенного осадком, и от факторов, …ряющих процесс деполяризации катода (содержания кислорода …дкости, интенсивности конвекции и перемешивания жидкости и т. п.). …чание распада неустойчивой системы приводит, во-первых, к прек… …нию увеличения сжатия осадка и, во-вторых, к достижению потен… …а, существовавшего до электролиза.

…о сих пор исследовался катодный процесс осаждения палладия из …воров, представляющих собой электролиты для палладирования. Нам …лось интересным проследить процесс катодного наводораживания пал… …я, заранее осажденного на полоску контрактометра и попытаться об… …жить и в этом случае образование неустойчивой фазы, состоящей из …адия и водорода. Опыты по катодному наводораживанию проводились …ующим образом.

…а одну сторону гибкого катода, подготовленного, как обычно, осаждался бле… …ий слой палладия толщиной в 1 μ. Электрод затем переносился в раствор, не со… …ащий солей палладия, и катодно поляризовался током в 1 mA/*см*². Перед нача… …электролиза конец гибкого катода всегда устанавливался на нулевом делении

шкалы окуляра микроскопа, хотя полоска контрактометра была изогнутой вследствие присутствия на ней напряженного слоя палладия. В экспериментах измерялись одновременно и потенциал и перемещение свободного конца катода. Материал катода — нержавеющая сталь.

Кривая *1* рис. 7 дает результаты наблюдений за потенциалом палладия на полоске контрактометра при поляризации в 1%-ном растворе щелочи. Наводораживание продолжалось 40 мин. Как можно видеть, и здесь после выключения тока потенциал испытывает задержку в своем падении, эта задержка выражена не так четко, как в экспериментах по осаждению палладия, и, кроме того, как показали повторные измерения, она не всегда воспроизводится.

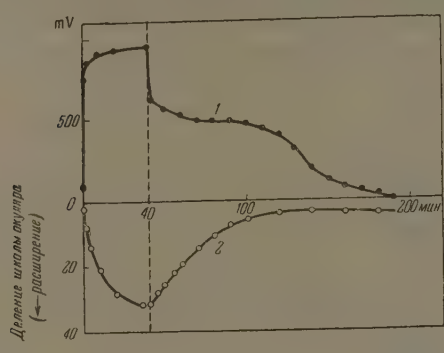



Рис. 7. Отклонение лепестка контрактометра и потенциал поляризации. Электролит—1%-ная едкая щелочь. Плотность тока 1 mA/*см*²: *1*— потенциал катода; *2* — механические напряжения

На кривой *2* рис. 7 даются отклонения гибкого катода. Наводороживание слоя палладия вызывает расширение осадка. Механические напряжения в слое палладия изменяются после выключения тока, монотонно, не обнаруживая остановок.

Наводораживание слоя палладия проводилось также в 1%-ном растворе соляной кислоты и в растворе из смеси фосфорнокислых и хлористых солей натрия и аммония, взятых в тех пропорциях, в которых они входят в фосфатную ванну, но без соли палладия. В этом случае остановок в падении потенциала замечено не было. Поляризация в щелочи (—950mV) выше, чем в фосфатной смеси (—750 mV) и в растворе соляной кислоты (—200 mV). Может быть, именно благодаря высокому значению потенциала при поляризации палладия в щелочи возможно было образование в слое палладия некоторого количества неустойчивой фазы палладий — водород и появление остановки на кривой деполяризации (рис. 7).

Таким образом, возникновение неустойчивой фазы палладий — водород протекает много легче при совместном разряде на катоде ионов палладия и водорода, чем при наводораживании ранее сформированного слоя палладия.

Вопросу о существовании в системе палладий — водород особых соединений или фаз внедрения посвящено много работ. Считается установленным, что растворение водорода в металлическом палладии, осуществляемое поглощением водорода из газовой фазы, или электролитическим насыщением палладиевого катода, приводит к появлению так называемых α- и β-фаз. Появление этих фаз сопровождается увеличением объема и изменением других свойств системы (10, 11). Очевидно, при электролитическом совместном осаждении палладия и водорода формирование наиболее богатой водородом β-фазы протекает особенно легко. Это проявляется в существовании четких задержек на кривых деполяризации и на кривых изменения механических напряжений после окончания электролиза, обнаруженных в вышеописанных экспериментах.

Автор признателен проф. Самарцеву А. Г. за предложенную тему исследования.

## ВЫВОДЫ

. Выделяющийся на катоде водород образует с палладием осадок, ставляющий собой нестойкую систему, которая разрушается при до-е к катоду кислорода, растворенного в электролите.

. Процесс удаления водорода из катодного осадка происходит как во я электролиза, так и после выключения тока.

. Внедрение водорода в кристаллическую решетку палладия протекает еличением объема твердой фазы (образование α- и β-фаз), поэтому уда-е водорода связано со сжатием осадка. Сжатие осадка вызывает по-ние внутренних напряжений, часто приводящих к разрывам и отсла-нию осадка.

. Все факторы, вызывающие увеличение относительного количества зующегося водорода во время электролиза, приводят к возрастанию нических напряжений в осадках палладия. Пересыщение палладия родом (образование пузырьков газа при электролизе) приводит к вре-ому расширению осадка, исчезающему после выключения тока.

. Распад системы палладий — водород требует определенного време-что проявляется в задержках уменьшения величины потенциала и уве-ния механических напряжений после прекращения электролиза пал-евого электролита.

. Образование нестойкой системы палладий — водород происходит е при совместном разряде ионов металла и водорода, чем при насыще-катодным водородом ранее сформированного слоя палладия.

. Механические напряжения сжатия в осадках палладия могут до-ать величины 7000 *кг/см²*.

Поступила
30.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

outty, Compt. Rend., 88, 714, 1879; 92, 868, 1881; Journ. Phys., 8, 1879.
. Kohlschütter, Trans. Am. Electrochem. Soc., 45, 229, 1924.
. С. Иоффе, Усп. химии, 1, 1944; Lenard-Jones, Zeit. Kristallogr., 75, 15, 1930; Proc. Roy. Soc., 121, 247, 1928.
. И. Архаров и С. А. Немнонов, Журн. техн. физики, 8, 1089, 1938; . А. Немнонов, Журн. техн. физики, 18, 239, 1948; М. Л. Перцовский, ористое хромирование, Машгиз, 1949; Шишкин, Журн. прикл. химии, 3, 5, 1930; C. A. Snavely. Trans. Am. Electrochem. Soc., 92, 537, 1947.
. Kohlschütter, F. Jakober, Zeit. Elektrochem., 33, 290, 1927.
. J. Mills, Proc. Roy. Soc. 26, 504, 1877.
. G. Stoney, Proc. Roy. Soc. A 82, 172, 1909.
. Brenner, S. Senderoff, Journ. Research Nat. Bur. Stand., 42, 89, 949.
. Ф. Витман и Н. И. Давиденков, Заводск. лаб., 9, №9, 843, 1945.
. Мишель, Усп. химии, 8, 1830, 1939.
. Н. Фрумкин, Н. Аладжалова, Журн. физ. хим., 18, 493, 1944.

---

## MECHANICAL STRESSES IN ELECTOROLYTIC PALLADIUM DEPOSITS

*V. V. Ostroumov (Leningrad)*

Summary

nternal mechanical stresses in electrolytic palladium deposits were studied by ob-ng the bending of the free end of a flexible cathode. The stresses were expressed in ².

lechanical stresses in palladium deposits were found to depend upon the condition ctrolysis and the composition of the phosphate electrolyte.

alladium depositing on the cathode together with hydrogen forms an unstable so-nase that decomposes already during the process of electrolysis and, especially, after spension.

he appearance of mechanical stresses in palladium deposits is associated with the tion of embedded phases of the metal and hydrogen.

he internal mechanical stress of palladium deposits may attain a magnitude of *kg/cm²*, which often leads to the formation of cracks in the deposit and to its peeling om the basis metal.

# КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ДЕЗАКТИВАЦИИ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*А. А. Лопаткин, Ж. В. Стрельникова и В. П. Лебедев*

В результате изучения зависимости каталитической активности р температуры предварительного прокаливания платиновой черни [1] и а сорбционных (платина на силикагеле) катализаторов [2] было показа что активность весьма сложно зависит от температуры прогрева. Кон рирующие процессы активации и дезактивации приводят к возникновен резких максимумов и минимумов активности с изменением температу В узком интервале температур (20—30°) резко уменьшается или возраст количество активной фазы. Возникает вопрос, определяются ли эти и менения кинетикой процессов возникновения и исчезновения катали чески активной фазы или при изменении температуры прокаливания си стема каждый раз переходит в состояние термодинамического равновеси

Ответ может быть получен при наличии данных по изменению акти ности со временем прокаливания при постоянной температуре. Если п определенном времени прокаливания достигается постоянное при даль нейшем прокаливании не меняющееся значение активности между ка литически активными и неактивными составными частями системы, н ступает состояние равновесия. Наоборот, если при достаточно длительн прогреве постоянного предельного значения активности не достигаетс система находится в нестационарном (по отношению к равновесию меж активными и неактивными компонентами) состоянии.

Получению экспериментального материала в этом направлении посв щена настоящая работа. В качестве объекта исследования были взяты пл тиновая чернь и платина на силикагеле. Контрольным для испытан активности процессом являлось разложение перекиси водорода. Приг товление активных образцов, термическая обработка и испытание акти ности проводились по ранее описанной методике [1, 2].

## ПЛАТИНОВАЯ ЧЕРНЬ

Ранее было показано [1], что кривая «спекания» платиновой черни в к ординатах активность — температура прокаливания (время прокали вания 2 часа) распадается на два различных по характеру участка: пе вый примерно до 280° состоит из острых максимумов и минимумов, в т время как на втором участке наблюдается более или менее плавный спа активности с увеличением температуры прокаливания.

Для изучения зависимости «спекания» от времени были выбраны тр температуры: 200°— область резкого изменения каталитической акти ности с температурой и 350 и 450°— область довольно плавного спада ак тивности.

Результаты исследования, приведенные на рис. 1, показывают, чт в зависимости от выбранной температуры имеются два отличных тип изотерм активность — время прокаливания. Снятая при 200° изотерм каталитической активности дает ряд максимумов и минимумов, приче при некоторых временах активность, в согласии с предыдущими наблю дениями, превышает активность исходной, непрокаленной черни. Никако тенденции к достижению постоянного значения активности не обнаружи

…ся. По-видимому, мы находимся здесь в области нестационарных активи… …ющих и дезактивирующих процессов, конкуренция между которыми …водит к резкому изменению активности катализатора.

…зотермы, снятые при 350 и 450°, дают резкий спад с достижением пре… …ного постоянного значения, которое уже не меняется при увеличении …ени прокаливания. Это постоянное значение достигается меньше чем … …е прокаливания и наступает, по-видимому, состояние равновесия меж… …ктивной и неактивной фазами катализатора: активность не может быть …ышена только за счет увеличения времени спекания ниже опреде… …ной, постоянной для данной температуры, величины. Заметим, что уров… …той постоянной активности количественно согласуются со значениями …вности на изохроне спекания [1], полученной для другого образца …тиновой черни при двухчасовом прокаливании.

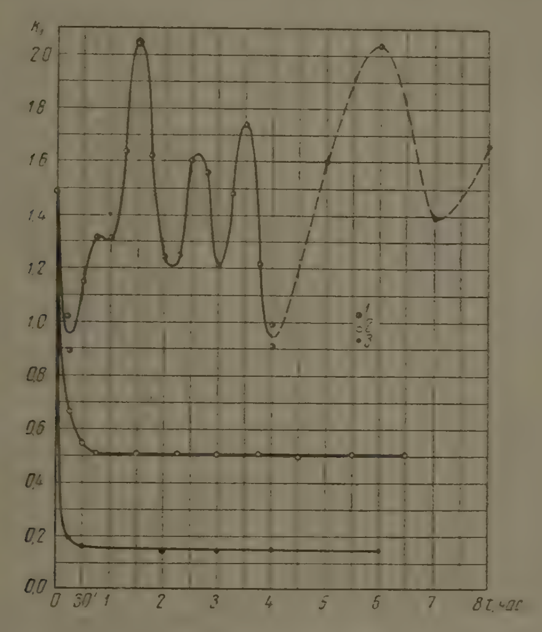



**Рис. 1. Зависимость каталитической активности платиновой черни от времени прокаливания.**
*1*—200°, *2*—350°, *3*—450°

Пока не достигнут стационарный уровень активности, при малых вре…ах прокаливания (до 45—60 мин.), обе изотермы (350 и 450°) плавно спа…т, давая кинетическую картину, по-видимому, лучше всего описы…мую уравнениями первого порядка. Соответствующие константы де…тивации платиновой черни оказываются равными 12.2 час$^{-1}$ при 350° …4.3 час$^{-1}$ при 450°. Грубый расчет, произведенный по двум точкам, дает …ентировочное значение энергии активации процесса дезактивации …тиновой черни, равное 1400 *кал/моль* активных центров.

Таким образом в случае платиновой черни имеется соответствие между …актером изменения активности с температурой и кинетикой про…са спекания. С повышением температуры прокаливания осуществ…тся переход из области нестационарных состояний в область достижения …ойчивых равновесных состояний и вместе с тем процесс спекания приб…ается к простому плавному спаду активности с температурой. Следо-

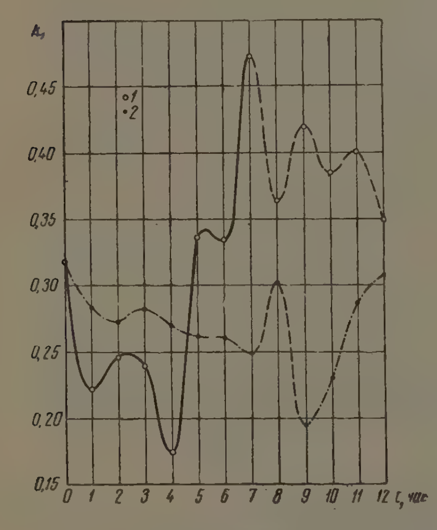
вательно, полученные в работе [1] резкие колебания активности в и
тервале 100—280° связаны с нестационарностью процессов перехода п
тины из каталитически активного состояния в неактивное и обрат

## АДСОРБЦИОННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Зависимость активности от времени прокаливания была изучена д
шести адсорбционных — платина на силикагеле — катализаторов со с
пенями заполнения 0,001; 0,0038, 0,025; 0,040 (500°) и 0,035 (350 и 590

На рис. 2 показана зависимость активности от времени прокаливан
для катализатора 0,035 при двух температурах. По характеру полученн
зависимости, сравнивая с результатами по платиновой черни, можно з
метить, что поведение адсорбционного катализатора аналогично поведению платиновой черни в нестационарной (низкотемпературной) области.

Различие в температуре (350 и 590°) существенно сказывается на



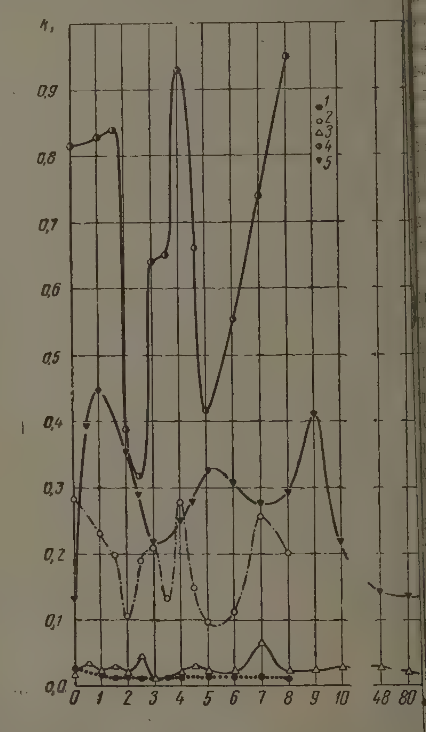




Рис. 2. Зависимость каталитической активности платины на силикагеле (0,035) от вре
мени прокаливания. 1—350°, 2—590°

Рис. 3. Зависимость каталитической активности платины на силикагеле от вре
мени прокаливания при 500° при разных степенях заполнения. 1—0,001, 2—0,005
3 — 0,0038, 4—0,025, 5—0,040

ходе зависимости, но какие-либо общие для изотерм закономерности заме
тить трудно, кроме однотипности характера кривых. Заметно лишь, чт
при более высокой температуре активность меняется значительно мене
резко, не более чем в 1,5 раза, в то время как при 350° общий размах ак
тивности больше, например активность при четырехчасовом прокалива
нии почти в 3 раза меньше активности при семичасовом прокаливании
Таким образом повышение температуры несколько умеряет эффективност
чередующихся процессов термической активации и дезактивации, хот
изотермы все же сохраняют явно нестационарный характер.

На рис. 3 приведены изотермы активности при температуре предва
рительного прокаливания 500° для катализаторов с различным содержа

м платины. За исключением самого разбавленного катализатора )01), который практически не изменял активности с прокаливанием, тервале времени прокаливания до 10 час., полученные изотермы явно зывают на нестационарность явления. Лишь значительные времена рерывного прокаливания (48 и 80 час.), по-видимому, привели катали- ›ры 0,0038 и 0,040 в стационарное состояние. Интересно при этом, для обоих катализаторов установившаяся при многочасовом прока- ании активность весьма близка к исходной. Возможно, как и при «вы- отемпературном» (350 и °) прокаливании платино- черни, активность адсорб- нного катализатора в кон- концов (при длительном каливании) доходит до ичины, соответствующей новесному состоянию ак- ного образца. Существен- при этом, что в отличие черни «стационарная» ак- ность адсорбционного ка- изатора заметно не сни- тся по сравнению с исход- . Для катализаторов с зкими степенями запол- ия можно заметить не- орую однотипность в ходе терм. Так, образцы со енями заполнения 0,0038 0,0050, несмотря на раз- ный размах активности, т три почти совпадающих времени прокаливания симума (2,5—3; 4—4,5; ас.). Наибольшие измене- показывает самый ак- ный катализатор 0,025; бще, по-видимому, чем е каталитическая актив- ть, тем резче изменения в ивностях при изменении овий прокаливания ад- бционного катализатора.

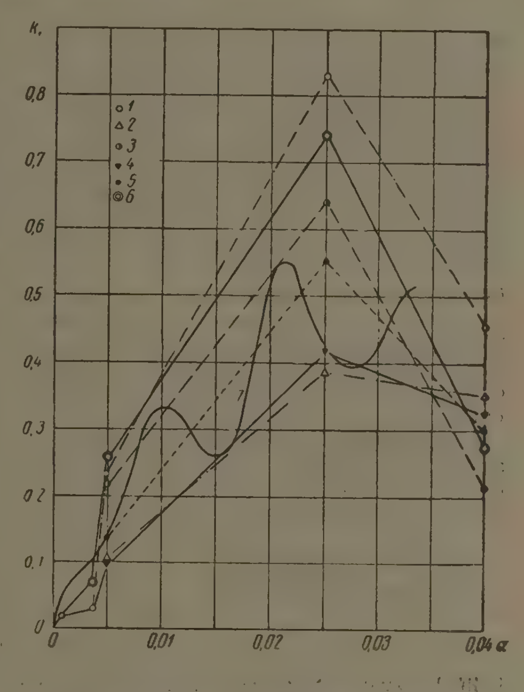


Рис. 4. Изохроны каталитическая активность — степень заполнения для платины на силикагеле. Время прокаливания: 1—1 час, 2—2 часа, 3—3 часа, 4—5 час., 5—6 час., 6—7 час. (7— зависимость активности от степени заполнения по [3].

На рис. 4 в координатах активность — степень заполнения нанесены ки, полученные при различных временах прокаливания. Как видно, изохроны имеют одинаковый характер и проходят через максимум оло α = 0,025). На том же рисунке для сравнения приведена кривая условном масштабе), показывающая полученную нами ранее [3] зави- ость активности от степени заполнения для катализатора платина на икагеле. Общий ход кривой лежит в границах размаха полученных хрон, хотя точек на изохронах (по степени заполнения) недостаточно детального сопоставления.

Полученные данные позволяют еще раз уточнить действие носителя, билизующее каталитически активную фазу. Носитель, во-первых, пре- ствует протеканию процесса дезактивации до стационарного при данной пературе состояния — ни один из исследованных при 500° адсорбцион- катализаторов не показывает при прогреве столь отчетливого для ни при 350 и 450° спада активности. Их поведение аналогично поведе- черни при 200°, т. е. в нестационарной области изменения активности.

При больших временах прокаливания (48 и 80 час.), по-ви мому, все же происходит стабилизация, но не на пониженном (как у черн а на практически равном исходному уровне активности. Самый разбав ный катализатор (0,001) вообще не меняет своей активности со време прогрева, которая неизменно остается на уровне активности исходн катализатора.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено изменение каталитической активности платиновой че и платины на силикагеле в зависимости от времени предварительного п каливания при постоянной температуре.

2. Для платиновой черни обнаружены две области, характеризу щиеся существенно различной кинетикой спекания катализатора: при т пературе 200° изотерма активности имеет несколько максимумов и ми мумов, значительно больших или меньших исходной активности; при бо ших температурах (350 и 450°) активность резко спадает (кинетически, видимому, по первому порядку) при прокаливании, после чего не няется, оставаясь при данной температуре постоянной.

Этот результат согласуется с ранее полученной зависимостью меж активностью и температурой прокаливания.

3. Для адсорбционных катализаторов (платина на силикагеле) обна жен при не слишком больших временах прокаливания (до 12 часов) ли нестационарный тип изотерм; они, по-видимому, показывают, при мал степенях заполнения (0,001), постоянство исходной активности неза симо от времени прокаливания.

4. Носитель препятствует развитию термической дезактивации катал затора; при больших временах прокаливания активность адсорбционн катализаторов, после подъемов и спадов в начале термической обр ботки, становится близкой к исходной.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
2.VII. 1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин и В. П. Лебедев, Журн. фи химии, 30, 196, 1956.
2. Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин и В. П. Лебедев, Жур физ. химии, 30, 639, 1956.
3. А. А. Лопаткин, В. И. Шехобалова и В. П. Лебедев, Журн. ф химии, 28, 2222, 1954.

---

## THE KINETICS OF THE THERMAL ACTIVATION AND DEACTIVATION OF PLATINUM CATALYSTS

*A. A. Lopatkin, Zh. V. Strel'nikova* and *V. P. Lebedev (Moscow)*

Summary

The change in catalytic activity in the decomposition of hydrogen peroxide by p tinum black and platinum on silicagel was studied in relation to the time of prelimina heat treatment of the catalyst at constant temperatures.

It was shown that depending upon the temperature interval, in the case of pla num black, a stationary type (350—450° C) and a non-stationary type (100—280° C) kinetic activity isotherms are formed. In the cesa of stationary type of isotherms system was assumed to attian a state of equilibrium between catalytically active a inactive components.

In the case of adsorption catalysts only non-stationary types of isotherms ha been found, showing that the carrier hinders the thermal destruction of active cent and allows them to be kept in «overequilibrium» amounts.

# ЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА РАБОТУ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ИЗ ОКИСИ МЕДИ

*В. И. Ляшенко и И. И. Степко*

3 предыдущей статье [1] было показано, что вследствие прогрева в атфере газа тонких слоев окиси меди изменялись проводимость и работа ода электрона. Исследование, показавшее некоторые интересные осоюсти, было проведено также и в условиях каталитической реакции. При прогреве образцов окиси меди после выпуска газов происходил процесс адсорбции, так, возможно, и процесс диффузии. Наблюдаенами изменение работы выхода и проводимости, возможно, было обуслено обоими процессами. С целью выяснения роли каждого из них предняли изучение изменения работы выхода по времени при различных пературах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы окиси меди прогревались несколько часов при температуре около 200°С в ком вакууме ($\sim 10^{-6}$ *мм* рт.ст.). Это состояние образцов принималось за начальное*. м образцы подогревались до температуры опыта и производилось измерение элекроводности и контактной разности потенциалов, по которой определялась работа ода электрона. Потом впускался испытуемый газ, перегретый выше температуры, ченной для проведения опыта, настолько, что после расширения температура и образцов была равна намеченной. Контактную разность потенциалов и электроодность измеряли сразу же после впуска газа и через некоторые промежутки вре-. Измерения велись до тех пор, пока не обнаруживалось насыщение.

Для осуществления указанной методики мы воспользовались виброметром с сом, подобным тому, который был описан в предыдущей статье [1]. Кроме того, к цу был припаян змеевик и резервуар с газом, подогреваемый печью до соответющей температуры. Было выяснено, до какой температуры нужно подогревать чтобы при впуске его в резервуар получить почти неизменившуюся намеченную ературу образцов. Образцы окиси меди, применяемые для этого исследования, и приготовлены следующим образом. На стеклянные пластинки размером 14 × *мм* испарением в вакууме наносился слой меди, толщиной около 1μ; он окислялся оздухе в печи при температуре 350—400°С. Полученная толщина слоя окиси меыла около 2μ.

Вначале были произведены измерения по описанной выше методике при комнатной ературе как в вакууме, так и в газе. Затем такие же измерения были проделаны разцами, прогретыми до 70—80°, 110—120° и 190—200°С.

3 качестве примера на рис. 1 приведены полученные результаты измений. На рис. 1 изображен ход изменения контактной разности потенлов со временем пребывания образцов в атмосфере кислорода при 20, 116 и 190°С. Как видно, при первых трех температурах в начальный ент опыта происходит заметное снижение работы выхода электрона, кое уменьшается со временем и тем скорее, чем выше температура.

Со временем пребывания образцов окиси меди в атмосфере газа изметcя и проводимость. В первый момент при адсорбции она уменьшается, в дальнейшем, с течением времени, она увеличивается, стремясь к еделенному значению. Чем выше температура опыта, тем процесс проодит быстрее. Пример изменения тока в одном из образцов окиси меди адсорбции кислорода приведен на рис. 2. При откачке газа мы всегда людали резкое увеличение тока с дальнейшим спаданием его к началыу (в вакууме) значению.

* При измерении отдельных циклов образцы каждый раз для сравнения возвраись к этому же состоянию.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ход кривых рис. 1 и 2 показывает, что после впуска кислор[ода] изменение во времени работы выхода электрона и проводимости окиси [ме]ди обусловлено двумя процессами. Первый процесс происходит быс[тро] и приводит к резкому уменьшению работы выхода и проводимости ок[иси] меди, второй же протекает медленно и вызывает постепенно нарастаю[щее] повышение и работы выхода, и п[ро]водимости. При повышении темпе[ра]туры возрастание этих величин п[ро]исходит быстрее.

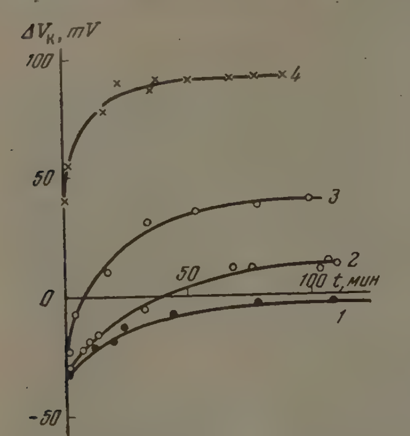



Рис. 1. Изменение контактной разности потенциалов окиси меди со временем в атмосфере кислорода при различных температурах. Кривые: *1*—20; *2*—90; *3*—116 и *4*—190°С

Первым процессом является [ад]сорбция молекул, которая, как [из]вестно, вызывает понижение рабо[ты] выхода электрона и проводимос[ти] [2]. Действительно, уменьшение р[а]боты выхода из окиси меди при [ад]сорбции вполне соответствует ран[ее] установленным нами фактам. Оки[сь] меди является дырочным полупр[о]водником; при адсорбции газа изм[е]няется заполнение поверхностн[ых] уровней в сторону уменьшения о[т]рицательного поверхностного зар[я]да, что при комнатной температу[ре] вызывает понижение работы выход[а] и уменьшение проводимости. По и[з]менению работы выхода при адсор[б]ции можно заключить об изменени[и] заполнения поверхностных уровне[й] [3]. Воспользуемся уравнением [4], предположив, что начальный изгиб зон отсутствует или очень мал:

$$\frac{kT\varkappa}{e}\left(e^{e\varphi/2kT}-e^{-e\varphi/2kT}\right)=\frac{4\pi}{\varepsilon}\Delta N,$$

где $\varkappa$ — обратная длина экранирования; $k$ — больцмановская постоянная; $\varphi$ — изменение работы выхода; $\varepsilon$ — диэлектрическая постоянная; $\Delta N$ — изменение заполнения поверхностных уровней.

Сделаем подсчет на основании данных кривой *2* рис. 1. Уменьшени[е] работы выхода вследствие адсорбции $\varphi = 30$ mV. Величину $\varkappa$ подсчитае[м] таким образом. Проводимость наших образцов при 90° С $\sigma = 1{,}9\cdot10^{-4}\ \Omega^{-1}\ см^{-1}$. Измеренная по эффекту Холла подвижность $u = 0{,}28$ *см/сек*, V/*см* концентрация $n = 4{,}5\cdot10^{15}\ см^{-3}$, что дает длину экранирования $1/\varkappa = 6\cdot10^{-6}$ *см*. Приняв диэлектрическую постоянную $\varepsilon = 10$, получаем из приведенного выше уравнения

$$\Delta N = 1{,}2\cdot10^{10}\ см^{-2}.$$

Полученное значение $\Delta N$ вполне разумно и соответствует по порядку величины наблюдаемым в других опытах [3].

Таким образом ясно, что первым процессом является адсорбция. Второй же процесс, вызывающий повышение работы выхода и проводимости окиси меди, не вполне ясен. Исходя из того, что при повышении температуры процесс ускоряется, можно было бы предположить, что этим процессом является диффузия; но кажется очень странным то, что такие значительные изменения и работы выхода и проводимости происходят при комнатной температуре. Поэтому были проведены такие же опыты при комнатной температуре на закиси меди. Результаты представлены на рис. 3

кривая *1*). Мы видим, что и в случае закиси меди ход кривой подобен нее обнаруженному. Совершенно иной ход мы наблюдаем при адсорбции паров этилового спирта. Работа выхода при адсорбции понижается в дальнейшем остается постоянной (кривая *2*). Конечно, молекулы спирта закись и окись меди не диффундируют.

Рассмотрим возможные объяснения наших наблюдений. Начнем с предположения, что вторым процессом является диффузия. Кривая *2* рис. 1 оказывает, что с течением времени работа выхода возрастала и увеличивалась на 41 mV. Можно предполагать, что это связано с перемещением, следствие диффузии газа, уровня химического потенциала в полупроводнике. Если это так, то можно подсчитать, как изменилась бы вследствие этого проводимость образца.

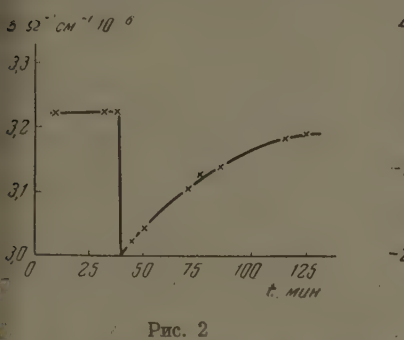



Рис. 2

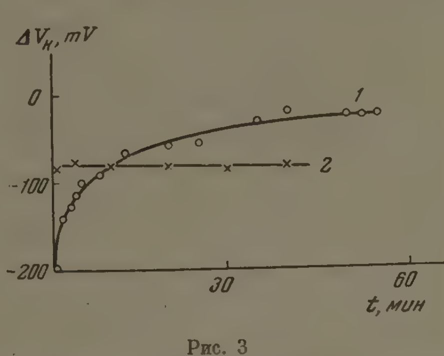



Рис. 3

Рис. 2. Изменение электропроводности образца окиси меди со временем в атмосфере кислорода при комнатной температуре

Рис. 3. Изменение контактной разности потенциалов закиси меди со временем при комнатной температуре. Кривые: *1* — атмосфера кислорода, *2* — пары этилового спирта

Как известно $n = Qe^{-\xi/kT}$ [5], где $n$ — концентрация носителей тока и $\xi$ — положение уровня химического потенциала. Для нашего случая $n_1/n_2 = e^{\Delta\xi/kT}$ и $\Delta\xi = \Delta\varphi = 41$ mV. Откуда $n_1/n_2 = 3{,}7$. Поэтому вследствие диффузии должна была бы увеличиться проводимость в 3,7 раза. Как показывают параллельно проведенные на том же образце измерения токов, электропроводность возрастала лишь в 1,5 раза, т. е. в 2,5 раза меньше, чем дает подсчет. Подобный расчет, проведенный для кривой *3* рис. 1, дал расхождение в 3,5 раза. Эти расхождения могут быть вызваны:

1) тем, что диффузия не дошла до конца и концентрация примеси увеличилась лишь в граничащем с газом слое, не затронув слоя прилегающего к подложке. Но это обстоятельство кажется мало вероятным, так как кривые рис. 1 и 2 показали насыщение;

2) тем, что изменение положения уровня химического потенциала вследствие диффузии газа вызвало изменение заряда на поверхностных уровнях, которое привело к некоторому изменению работы выхода, включаемому нами в изменение, вызванное диффузией. Это предположение кажется более вероятным.

Чтобы рассчитываемое изменение концентрации вследствие диффузии совпало с получаемым экспериментально из увеличения проводимости, увеличение работы выхода должно было бы быть не 41 mV, а примерно в 3 раза меньше. Конечно, такой ошибки в экспериментах быть не могло; поэтому приходится предположить, что наблюдаемое вследствие диффузии увеличение работы выхода обусловлено как изменением положения уровня химического потенциала, так и изменением увеличения отрицательного поверхностного заряда, вызванного перемещением уровня химического потенциала.

Обсудим и другие возможные объяснения. Так, например, можно пре[дп]положить, что повышение работы выхода обусловлено замещением моле[кул], ранее адсорбированных на поверхности полупроводника (наприме[р], азота), молекулами кислорода. Такой процесс протекает медленно и те[м] медленней, чем ниже температура. Однако такое предположение не може[т] быть объяснением наблюдаемого явления по двум причинам: во-первых, как это было показано [2], изменение работы выхода из полупровод[ников] обусловлено главным образом изменением количества «макродипо[лей]», т. е. квазидиполей, образованных поверхностными электронами и экранирующими их дырками, а не природой адсорбированного газа; поэтому такое замещение скажется только в том случае, если адсорбцион[ные] способности газов сильно различаются. Во-вторых, кривые получа[ли]сь идентичными, независимо от того, снимали ли их, начиная с высокой температуры или с комнатной. Если бы было замещение молекул, то это сказалось бы на ходе кривой при низких температурах; поэтому такая возможность объяснения отпадает.

Обсудим третье возможное объяснение. Мы предполагаем, что кислород на окиси меди может адсорбироваться двояко: на свободных поверхност[ных] уровнях и на поверхностных уровнях, занятых электронами. В первом случае при адсорбции молекулы происходит затягивание электрона [6], и устанавливается одноэлектронная связь адсорбированной молекулы с решеткой [7]. Нейтральность поверхности не нарушается. Число свободных поверхностных уровней вследствие адсорбции становится меньше. Так как распределение заполнения их остается то же, то число электронов на поверхности окиси меди уменьшается, и вследствие этого уменьшается число экранирующих их дырок в приповерхностном слое, а это означает, что уменьшаются работа выхода и проводимость дырочно проводящей окиси меди. Очевидно, этот вид адсорбции соответствует наблюдаемому нами первому процессу.

При адсорбции кислорода на поверхностных уровнях, занятых электронами, создается двухэлектронная связь. Такой вид адсорбции молекул теоретически рассмотрен в работах Ф. Ф. Волькенштейна [7, 8]. В этом случае электрон перестает странствовать в поверхностной зоне проводимости, а локализуется возле адсорбированной молекулы; связь устанавливается тем прочнее, чем глубже (энергетически) под зоной проводимости локализован электрон.

Как указывает Ф. Ф. Волькенштейн [8], по мере такой адсорбции молекул на поверхностных уровнях появляются новые электроны, т. е. растет поверхностный заряд. Адсорбция этого вида при нагревании должна ускоряться.

Нам кажется, что изучаемая нами адсорбция кислорода на окиси и закиси меди (второй процесс) соответствует рассмотренному Ф. Ф. Волькенштейном случаю адсорбции молекул. Действительно, мы наблюдали, что при адсорбции постепенно возрастали работы выхода (поверхностный электронный заряд) и электропроводность образцов (экранирующий объемный заряд), и что при повышении температуры медленно протекающая адсорбция ускорялась.

Таким образом кажется возможным объяснить наблюдаемый нами ход изменения работы выхода во времени двумя типами адсорбции: в первый момент происходит адсорбция на свободных поверхностных уровнях (с одноэлектронной связью), что вызывает резкое уменьшение работы выхода и проводимости; далее постепенно нарастает активированная адсорбция на поверхностных уровнях, занятых электронами, с установлением двухэлектронной связи, что приводит к постепенному возрастанию работы выхода и проводимости. Таким образом первый процесс — адсорбция на свободных поверхностных уровнях; второй процесс — адсорбция на уровнях, занятых электронами.

Чтобы выяснить, какому же объяснению (исходя из процесса диф-

зии или процесса активированной адсорбции) следует отдать предпоч-ние, мы подсчитали теплоту активации наблюдаемого нами установив-гося изменения работы выхода (исходя из времени установления) зависимости от температуры. Она оказалась около 3 *ккал/моль*.

Согласно литературным данным теплота активации адсорбции кисло-да на закиси меди около 7 *ккал/моль* [9]. Для окиси меди данные не ли найдены, но можно ожидать, что они будут такого же порядка. плота диффузии кислорода в окиси меди нам также неизвестна, но по тературным данным [10] теплота диффузии иона меди или вакантно-места иона кислорода в закиси меди составляет 39 *ккал/моль*. Эти нные свидетельствуют в пользу второго объяснения наших эксперимен-в. Очевидно, диффузия также имеет место, но влияние ее незначительно.

Нам кажется, что наблюдаемые нами изменения во времени работы хода электрона и проводимости вследствие адсорбции кислорода сле-ет объяснить в основном двумя видами адсорбции последнего на поверх-сти образцов окиси и закиси меди, именно таким образом, как это было ложено выше. Если это соответствует действительности, то наши ыты указывают методику изучения адсорбции с одно- и двухэлектрон-й связью.

Авторы выражают благодарность действительному члену АН УССР Е. Лашкареву за дискуссии по этой работе.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что у тонких слоев окиси и закиси меди, помещенных атмосферу кислорода, в первый момент резко уменьшаются работа вы-да электрона и электропроводность. В последующее время и работа хода, и проводимость постепенно возрастают и тем скорее, чем выше мпература. Показано, что резкое снижение и работы выхода, и прово-мости вызвано адсорбцией кислорода. Медленное возрастание этих ве-чин авторы объясняют активированной химической адсорбцией, что ответствует теории Ф. Ф. Волькенштейна.

Академия наук УССР
Институт физики
Киев

Поступила
2.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА


В. И. Ляшенко и И. И. Степко, Журн. физ. химии, 29, 401, 1955.
В. И. Ляшенко и И. И. Степко, Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 211, 1952.
В. Е. Лашкарев и В. И. Ляшенко, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд-во АН СССР, М, 1950.
М. Д. Моргулис, Журн. экспер. теор. физики, 16, 959, 1946.
Б. И. Давыдов и А. С. Шмушкевич, Усп. физ. наук, 24, 21, 1940.
А. И. Ансельм, Уч. зап. ЛГУ, сер. физ., № 38, 16, 1939.
Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 26, 1462, 1952.
Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 27, 159, 1953.
W. E. Garner, F. S. Stone, P. F. Tiley, Proc. Roy. Soc., 211, 478, 1952.
G. W. Castellan, W. J. Moore, Journ. Chem. Phys., 17, 41, 1949.


---

## THE EFFECT OF OXYGEN ON THE WORK FUNCTION OF COPPER OXIDE

*V. I. Lyashenko* and *I. I. Stepko* (*Kiev*)

Summary

It was established that for thin layers of cupric and cuprous oxide placed in an oxy-n atmosphere the work function and electroconductivity at the first moment decrease. bsequently they increase and the more so the higher the temperature. The abrupt fall the work function and electroconductivity was shown to be due to the adsorption of ygen. The slow increase in these quantities was assumed to be caused by activated emical adsorption, which is in conformity with F. F. Volkenshtein'stheory.

---

# О ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗНОСТЕЙ ЭНЕРГИЙ ПОВОРОТНЫХ ИЗОМЕРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

*Ю. А. Пентин и В. М. Татевский*

В тех простейших случаях, когда молекула соединения имеет ли одну ординарную связь, внутреннее вращение вокруг которой может вать эффект поворотной изомерии, разности энергий этих изомер $\Delta U$ определяются как известно [1], по уравнению

$$\ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{T_2} - \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{T_1} = \frac{\Delta U}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

где $I_1$ и $I_2$ — интенсивности линий (полос), принадлежащих поворотн изомерам 1 и 2. Разработана также методика определения по спектрос пическим данным разностей энтропий изомеров в этих простейших случая

Более сложные молекулы, с двумя или более связями, вращение в круг которых дает эффект поворотной изомерии, имеют, несомненно, и бол шее число изомерных форм. Если бы в спектрах таких соединений мо но было найти хотя бы по одной достаточно интенсивной линии, прина лежащей лишь одному из изомеров, то не возникало бы никакого ослож нения в определении значений $\Delta U$ отдельных изомеров. Однако таки счастливым образом дело никогда, по-видимому, не обстоит.

Рассмотрим, например, галоидные алкилы. Первый член ряда — гал идный этил — не имеет поворотных изомеров, и в его колебательном спект имеется только одна характеристическая частота валентных колебан С — галоид. В спектрах галоидных пропилов имеется по две таких част ты, так как для них возможны по два поворотных изомера (*транс*-и п вернутый изомеры). Молекула галоидного бутила имеет уже две ордина ные связи, внутреннее вращение вокруг которых может давать ра личные устойчивые изомерные конфигурации. Последние возможно пре ставить следующим рисунком. Из пяти конфигураций только одну (*4* есть основание считать неустойчивой, так как расстояние между атомам галоида и $C_\gamma$ этой конфигурации мало, и возникают пространственные з труднения [2]. Остальные четыре изомерные формы этой молекулы, п видимому, реально существуют. Молекулы высших членов ряда имею очевидно, еще большее число поворотных изомеров. Тем не менее у все галоидных алкилов в спектрах имеется лишь по две характеристическ частоты С — галоид колебаний [3, 4]. Этот факт был объяснен как резул тат совпадения частот С — галоид для изомеров, отличающихся лиш конфигурацией углеродного скелета *, иными словами, слабым влиянием на эту частоту далеко отстоящих атомов С, начиная с $\gamma$ - атома [2, 4 Таким образом при исследованиях температурной зависимости относи тельных интенсивностей полос С — галоид для высших членов ряда (на чиная с галоидного бутила) по уравнению (1) находятся обычно лиш

* Т. е. частоты С — галоид практически совпадают, например, у конфигураци молекулы галоидного бутила, обозначенных на приведенном рисунке номерами ( и (2), с одной стороны, (3) и (4а) — с другой.

скоторые эффективные значения $\Delta U_{эфф}$, смысл которых будет выяснен иже.

Аналогичным образом дело будет, очевидно, обстоять и с другими чатотами, и в других соединениях, может быть только за некоторыми исключениями, так как внутримолекулярные силы редко бывают очень дальнедействующими. Поэтому определение разностей энергии $\Delta U_{nm}$ отдельых изомеров сложных молекул встречает принципиальные затруднения.

Существенный интерес представляет выяснение вопроса о том, возожно ли по экспериментальным данным о температурной зависимости



иний, когда каждая из них принадлежит сразу нескольким изомерам, опеделить значения $\Delta U_{nm}$ отдельных изомеров.

Для простоты возьмем случай, когда, как у галоидных алкилов имеется пара удобных для исследования характеристических полос, хотя овершенно аналогичные рассуждения можно провести и для случая, апример, трех полос, каждая из которых соответствует нескольким зомерным формам (как, например, у 1,2-дигалоидопроизводных углевоородов, начиная с бутана, полосы С — галоид которых аналогичны поосам 1,2-дигалоидопропанов [5]).

Итак, пусть изомеры молекулы какого-то соединения распадаются на ве группы: $\alpha$ и $\beta$; все изомеры первой группы имеют в спектре линию волновым числом $\omega_x$, суммарная экспериментальная интенсивность

которой $I_\alpha$; все изомеры второй группы имеют линию $\omega_\beta$ с суммарной интенсивностью $I_\beta$.

Первая группа — $\alpha$ содержит $j$ изомеров, для которых введем обозначения

$$1.\ N_1^\alpha, U_1^\alpha, S_1^\alpha, g_1^\alpha, I_1^{0\alpha};$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$i.\ N_i^\alpha, U_i^\alpha, S_i^\alpha, g_i^\alpha, I_i^{0\alpha};$$

$$j.\ N_j^\alpha, U_j^\alpha, S_j^\alpha, g_j^\alpha, I_j^{0\alpha},$$

где $N_i^\alpha$ — число молекул $i$-го изомера группы $\alpha$, $U_i^\alpha$ — внутренняя энергия $i$-го изомера на моль, $S_i^\alpha$ — энтропия $i$-го изомера на моль, $g_i^\alpha$ — статистический вес $i$-го изомера, $I_i^{0\alpha}$ — интенсивность линии $\omega_\alpha$ на одну молекулу $i$-го изомера.

Вторая группа $\beta$-содержит $l$ изомеров, для которых

$$1.\ N_1^\beta, U_1^\beta, S_1^\beta, g_1^\beta, I_1^{0\beta};$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$k.\ N_k^\beta, U_k^\beta, S_k^\beta, g_k^\beta, I_k^{0\beta};$$

$$l.\ N_l^\beta, U_l^\beta, S_l^\beta, g_l^\beta, I_l^{0\beta}.$$

Для реакции превращения $n$-го изомера в $m$-й

$$A_n \to A_m$$

независимо от того, принадлежат ли эти изомеры одной из групп ($\alpha$ или $\beta$) или различным группам, можно записать

$$RT \ln \frac{N_m}{N_n} = -\Delta F_{mn} = -\Delta U_{mn} + T\Delta S_{mn}$$

или

$$RT \ln \frac{N_m}{N_n} = -(U_m - U_n) + T(S_m - S_n),$$

где $S_n = S_n' + R \ln g_n$ и $S_m = S_m' + R \ln g_m$, причем $S'$ — энтропии на моль за исключением энтропий смешения, члены же $R \ln g$ — энтропии смешения.

Учитывая последнее, имеем

$$\ln \frac{N_m}{N_n} = -\frac{U_m}{RT} + \frac{U_n}{RT} + \frac{S_m'}{R} + \frac{S_n'}{R} + \lg g_m - \ln g_n$$

или, что то же

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m e^{-\frac{U_m}{RT}} e^{\frac{S_m'}{R}}}{g_n e^{-\frac{U_n}{RT}} e^{\frac{S_n'}{R}}}. \qquad (2)$$

Основываясь на уравнении (2), можно записать, что

$$N_m = C g_m e^{-\frac{U_m}{RT}} e^{\frac{S_m'}{R}};$$

$$N_n = C g_n e^{-\frac{U_n}{RT}} e^{\frac{S_n'}{R}}. \qquad (3)$$

Поскольку индексы $n$ и $m$ могут обозначать изомеры любой из групп или $\beta$), то общее число молекул всех изомеров

$$N = \sum_{i=1}^{j} N_i^{\alpha} + \sum_{k=1}^{l} N_k^{\beta} = C \left\{ \sum_{i=1}^{j} g_i^{\alpha} e^{-\frac{U_i^{\alpha}}{RT}} e^{\frac{S_i'^{\alpha}}{R}} + \right.$$

$$\left. + \sum_{k=1}^{l} g_k^{\beta} e^{-\frac{U_k^{\beta}}{RT}} e^{\frac{S_k'^{\beta}}{R}} \right\}$$

$$C = \frac{N}{\sum_{i=1}^{j} g_i^{\alpha} e^{-\frac{U_i^{\alpha}}{RT}} e^{\frac{S_i'^{\alpha}}{R}} + \sum_{k=1}^{l} g_k^{\beta} e^{-\frac{U_k^{\beta}}{RT}} e^{\frac{S_k'^{\beta}}{R}}},$$

, вводя для сумм сокращенные обозначения $\sum\limits_{\alpha}$ и $\sum\limits_{\beta}$, имеем

$$C = \frac{N}{\sum\limits_{\alpha} + \sum\limits_{\beta}}.$$

Уравнения (3) можно тогда переписать, например для $i$-го изомера группы и $k$-го изомера группы $\beta$, так

$$N_i^{\alpha} = \frac{N g_i^{\alpha} e^{-\frac{U_i^{\alpha}}{RT}} e^{\frac{S_i'^{\alpha}}{R}}}{\sum\limits_{\alpha} + \sum\limits_{\beta}},$$

$$N_k^{\beta} = \frac{N g_k^{\beta} e^{-\frac{U_k^{\beta}}{RT}} e^{\frac{S_k'^{\beta}}{R}}}{\sum\limits_{\alpha} + \sum\limits_{\beta}}. \qquad (4)$$

Суммарные экспериментальные интенсивности линий $\omega_{\alpha}$ и $\omega_{\beta}$ равны, соответственно

$$I_{\alpha} = \sum_{i=1}^{j} N_i^{\alpha} I_i^{0\alpha} = \frac{N \sum\limits_{i=1}^{j} I_i^{0\alpha} g_i^{\alpha} e^{-\frac{U_i^{\alpha}}{RT}} e^{\frac{S_i'^{\alpha}}{R}}}{\sum\limits_{\alpha} + \sum\limits_{\beta}};$$

$$I_{\beta} = \sum_{k=1}^{l} N_k^{\beta} I_k^{\beta} = \frac{N \sum\limits_{k=1}^{l} I_k^{0\beta} g_k^{\beta} e^{-\frac{U_k^{\beta}}{RT}} e^{\frac{S_k'^{\beta}}{R}}}{\sum\limits_{\alpha} + \sum\limits_{\beta}},$$

отношение этих интенсивностей равно

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = \frac{\sum\limits_{i=1}^{i} I_i^{0\alpha} g_i^{\alpha} e^{-\frac{U_i^{\beta}}{RT}} e^{\frac{S_i'^{\beta}}{R}}}{\sum\limits_{k=1}^{l} I_k^{0\beta} g_k^{\beta} e^{-\frac{U_k^{\beta}}{RT}} e^{\frac{S_i'^{\beta}}{R}}}. \qquad (5)$$

Удобно, далее, занумеровать изомеры в каждой из групп ($\alpha$ и $\beta$) в порядке увеличения их внутренней энергии*

$$U_1^\alpha < U_2^\alpha < U_3^\alpha < \ldots < U_j^\alpha;$$
$$U_1^\beta < U_2^\beta < U_3^\beta < \ldots < U_l^\beta,$$

а группы обозначить так, чтобы энергия первого изомера группы $\alpha$ была больше энергии первого изомера группы $\beta$: $U_1^\beta < U_1^\alpha$. Это связано с тем, что в числителе правой части уравнения (5) имеет смысл вынести из-под знака суммы член $I_1^{0\alpha} e^{-\frac{U_1^\alpha}{RT}} e^{\frac{S_1'^\alpha}{R}}$, а в знаменателе член $I_1^{0\beta} e^{-\frac{U_1^\beta}{RT}} e^{\frac{S_1'^\beta}{R}}$, и тогда это уравнение запишется так:

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{I_1^{0\alpha}}{I_1^{0\beta}} e^{-\frac{(U_1^\alpha - U_1^\beta)}{RT}} e^{\frac{S_1'^\alpha - S_1'^\beta}{R}} \left\{ \frac{g_1^\alpha + \frac{I_2^{0\alpha}}{I_1^{0\alpha}} g_2^\alpha e^{-\frac{(U_2^\alpha - U_1^\alpha)}{RT}} e^{\frac{(S_2'^\alpha - S_1'^\alpha)}{R}}}{g_1^\beta + \frac{I_2^{0\beta}}{I_1^{0\beta}} g_2^\beta e^{-\frac{(U_2^\beta - U_1^\beta)}{RT}} e^{\frac{(S_2'^\beta - S_1'^\beta)}{R}}} + \right.$$

$$\left. + \frac{\frac{I_3^{0\alpha}}{I_1^{0\alpha}} g_3^\alpha e^{-\frac{(U_3^\alpha - U_1^\alpha)}{RT}} e^{\frac{(S_3'^\alpha - S_1'^\alpha)}{R}} + \ldots + \frac{I_j^{0\alpha}}{I_1^{0\alpha}} g_j^\alpha e^{-\frac{(U_j^\alpha - U^\alpha)}{RT}} e^{\frac{(S_j'^\alpha - S_1'^\alpha)}{R}}}{\frac{I_3^{0\beta}}{I_1^{0\beta}} g^\beta e^{-\frac{(U_3^\beta - U_1^\beta)}{RT}} e^{\frac{(S_3'^\beta - S_1'^\beta)}{R}} + \ldots + \frac{I_l^{0\beta}}{I_1^{0\beta}} g_l^\beta e^{-\frac{(U_l^\beta - U^\beta)}{RT}} e^{\frac{(S_l'^\beta - S_1'^\beta)}{R}}} \right\}. \quad (6)$$

Если принять, что $I_i^{0\alpha}$ и $I_k^{0\beta}$, а также $\Delta S_{11}^{\alpha\beta} = S_1'^\alpha - S_1'^\beta$, $\Delta S_{i1}'^\alpha = S_i'^\alpha - S_1'^\alpha$ и $\Delta S_{k1}^{\beta'} = S_k'^\beta - S_1'^\beta$ не зависят от $T$ в данном интервале температур, то обозначая

$$B_{i1}^\alpha = I_i^{0\alpha} / I_1^{0\alpha} e^{\Delta S_{i1}'^\alpha / R}; \; B_{k1}^\beta = I_k^{0\beta} / I_1^{0\beta} e^{\Delta S_{k1}'^\beta / R}; \; B_{11}^{\alpha\beta} = I_1^{0\alpha} / I_1^{0\beta} e^{\Delta S_{11}^{\alpha\beta} / R}$$

и

$$\Delta U_{11}^{\alpha\beta} = U_1^\alpha - U_1^\beta; \; \Delta U_{i1}^\alpha = U_1^\alpha; \; \Delta U_{k1}^\beta = U_k^\beta - U_1^\beta,$$

получим

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = B_{11}^{\alpha\beta} e^{-\frac{\Delta U_{11}^{\alpha\beta}}{RT}} \left\{ \frac{g_1^\alpha + g_2^\alpha B_{21}^\alpha e^{-\frac{\Delta U_{21}^\alpha}{RT}} + \ldots + g_j^\alpha B_{j1}^\alpha e^{-\frac{\Delta U_{j1}^\alpha}{RT}}}{g_1^\beta + g_2^\beta B_{21}^\beta e^{-\frac{\Delta U_{21}^\beta}{RT}} + \ldots + g_l^\beta B_{l1}^\beta e^{-\frac{\Delta U_{l1}^\beta}{RT}}} \right\}. \quad (7)$$

Уравнение (7) содержит минимальное число постоянных, подлежащих определению (если считать, что не только $I^0$ и $\Delta S$, но и $\Delta U$ не зависят от $T$), а именно: постоянные $B_{11}^{\alpha\beta}$ и $\Delta U_{11}^{\alpha\beta}$; $j-1$ постоянных $B_{i1}^\alpha$ и $l-1$ постоянных $B_{k1}^\beta$; $j-1$ постоянных $\Delta U_{i1}^\alpha$ и $l-1$ постоянных $\Delta U_{k1}^\beta$, итого $2(j+l)-2$ постоянных.

---

* Обратимся, например, к приведенному рисунку конфигураций изомеров бромистого бутила. На основании данных о разностях энергий изомеров бутана можно предполагать, что для изомеров оцифрованных как (1) и (2) (группа $\beta$), можно записать $U_1 < U_2$, а для изомеров (3) и (4а (группа $\alpha$) — $U_3 < U_{4a}$.

Таким образом, зная температурную зависимость отношения $I_\alpha / I_\beta$ я двух полос $\omega_\alpha$ и $\omega_\beta$ и составив $2(j+l)-2$ уравнений вида (7), инципиально возможно, решив эту систему*, найти значения разностей ергий всех отдельных изомеров, $\Delta U_{nm}$, а кроме того, и постоянные $B$. сли были бы известны отношения собственных интенсивностей линий омеров на молекулу $I^0$ (или, если бы все интенсивности были, напри-р, равны между собой), то из значений $B$ могли бы быть найдены кже разности энтропий изомеров, $\Delta S_{nm}$, и наоборот.

Выясним вопрос о физическом смысле определяемых обычно с по-щью спектроскопических методов, при использовании уравнения (1), фективных значений разностей энергий $\Delta U_{эфф}$ поворотных изомеров я случая, когда все изомеры распадаются на две группы $\alpha$ и $\beta$, и следуется температурная зависимость отношения $I_\alpha / I_\beta$.

Предполагая, что

$$I_1^{0\alpha} = I_2^{0\alpha} = \ldots = I_j^{0\alpha} = I^{0\alpha},$$
$$I_1^{0\beta} = I_2^{0\beta} = \ldots = I_l^{0\beta} = I^{0\beta}$$

(5) получаем

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{I^{0\alpha}}{I^{0\beta}} \frac{\sum\limits_{i=1}^{j} g_i^\alpha e^{-\frac{U_i^\alpha}{RT}} e^{\frac{S_i^\alpha}{R}}}{\sum\limits_{k=1}^{l} g_k^\beta e^{-\frac{{}^{\beta}_{k}}{RT}} e^{\frac{S_k^\beta}{R}}}.$$

Разделив числитель и знаменатель в правой части уравнения на $U_1^{\alpha}/RT\, e^{S_1'^{\alpha}/R}$, имеем

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{I^{0\alpha}}{I^{0\beta}} \cdot \frac{\sum\limits_{i=1}^{j} g_i^\alpha e^{-\frac{\Delta U_{i1}^\alpha}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{i1}'^\alpha}{R}}}{\sum\limits_{k=1}^{l} g_k^\beta e^{-\frac{\Delta U_{k1}^{\beta\alpha}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{k1}'^{\beta\alpha}}{R}}}.$$

Принимая, что в данном интервале температур $I^{0\alpha}$, $I^{0\beta}$, а также $\Delta S$ $\Delta U$ с различными индексами не зависят от $T$, логарифмируем и диф-ференцируем последнее уравнение по $T$

$$\frac{d\left(\ln \frac{I_\alpha}{I_\beta}\right)}{dT} = \frac{d}{dT} \ln\left(\sum_{i=1}^{j} g_i^\alpha e^{-\frac{\Delta U_{i1}^\alpha}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{i1}'^\alpha}{R}}\right) - \frac{d}{dT} \ln\left(\sum_{k=1}^{l} g_k^\beta e^{-\frac{\Delta U_{k1}^{\beta\alpha}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{k1}'^{\beta\alpha}}{R}}\right)$$

---

* Решение такой системы, конечно, затруднительно, так как уравнения транс-ендентны. Однако, вводя дополнительные обозначения, например,

$$\ldots_{11}^{\alpha\beta} = e^{\Delta U_{11}^{\alpha\beta}/RT_1};\; D_{i1}^\alpha = e^{-\Delta U_{i1}^\alpha/RT_1};\; D_{k1}^\beta = e^{-\Delta U_{k1}^\beta/RT_1} \text{ и } \theta_1 = T_1/T_1 = 1;\; \theta_2 = T_1/T_2;\; \theta_3 = T_1/T_3;$$

т. д. до $\theta_n = T_1 / T_n$, где $T_1$ — высшая из $n = 2(j+l)-2$ температурных точек, ожно свести эти уравнения к алгебраическим, которые могут быть решены относи-льно новых постоянных $B$ и $D$ несколько легче. Но и в этом случае будет полу-аться, вообще говоря, довольно сложная система нелинейных уравнений.

или

$$\frac{d\left(\ln\frac{I_\alpha}{I_\beta}\right)}{dt}=\frac{1}{RT^2}\left\{\frac{\sum\limits_{i=1}^{j} g_i^\alpha \Delta U_{i1}^\alpha e^{-\frac{\Delta U_{i1}^\alpha}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{i1}'^\alpha}{R}}}{\sum\limits_{i=1}^{j} g_1^\alpha e^{-\frac{\Delta U_{i1}^\alpha}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{i1}'^\alpha}{R}}}-\right.$$

$$\left.-\frac{\sum\limits_{k-1}^{l} g_k^\beta \Delta U_{k1}^{\beta\alpha} e^{-\frac{\Delta U_{k1}^{\beta\alpha}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{k1}'^{\beta\alpha}}{R}}}{\sum\limits_{k=1}^{l} g_k^\beta e^{-\frac{\Delta U_{k1}^{\beta\alpha}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{k1}'^{\beta\alpha}}{R}}}\right\}.$$

Учитывая, что из (4) $N_i^\alpha$ и $N_k^\beta$ могут быть записаны в виде

$$N_i^\alpha=\frac{N g_i^\alpha e^{-\frac{\Delta U_{i1}^\alpha}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{i1}'^\alpha}{R}}}{\sum\limits_\alpha+\sum\limits_\beta} e^{-\frac{U_1^\alpha}{RT}} e^{\frac{S_1'^\alpha}{R}};$$

$$N_k^\beta=\frac{N g_k^\beta e^{-\frac{\Delta U_{k1}^{\beta\alpha}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{k1}'^{\beta\alpha}}{R}}}{\sum\limits_\alpha+\sum\limits_\beta} e^{-\frac{U_1^\alpha}{RT}} e^{\frac{S_1'^\alpha}{R}}$$

имеем

$$g_i^\alpha e^{-\frac{\Delta U_{i1}^\alpha}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{i1}'^\alpha}{R}}=\frac{N_i^\alpha\left(\sum\limits_\alpha+\sum\limits_\beta\right) e^{\frac{U_1^\alpha}{RT}} e^{-\frac{S_1'^\alpha}{R}}}{N}$$

$$g_k^\beta e^{-\frac{\Delta U_{k1}^{\beta\alpha}}{RT}} e^{\frac{\Delta R_{k1}'^{\beta\alpha}}{R}}=\frac{N_k^\beta\left(\sum\limits_\alpha+\sum\limits_\beta\right) e^{\frac{U_1^\alpha}{RT}} e^{-\frac{S_1'^\alpha}{R}}}{N}.$$

Подставляя эти выражения в (8), получаем

$$\frac{d\left(\ln\frac{I_\alpha}{I_\beta}\right)}{dT}=\frac{1}{RT^2}\left\{\frac{\sum\limits_{i=1}^{j} N_i^\alpha \Delta U_{i1}^\alpha}{N_\alpha}-\frac{\sum\limits_{k=1}^{l} N_k^\beta \Delta U_{k1}^{\beta\alpha}}{N_\beta}\right\},$$

где

$$N_\alpha=\sum_{i=1}^{j} N_i^\alpha=\frac{N\sum\limits_\alpha}{\sum\limits_\alpha+\sum\limits_\beta};\quad N_\beta=\sum_{k=1}^{l} N_k^\beta=\frac{N\sum\limits_\beta}{\sum\limits_\alpha+\sum\limits_\beta};$$

$$\Delta U_{i1}^\alpha=U_i^\alpha-U_1^\alpha \quad \text{и} \quad \Delta U_{k1}^{\beta\alpha}=U_k^\beta-U_1^\alpha.$$

Далее

$$\frac{d\left(\ln \frac{I_\alpha}{I_\beta}\right)}{dT} = \frac{1}{RT^2}\left\{\frac{\sum_{i=1}^{j} N_i^\alpha U_i^\alpha - U_1^\alpha \sum_{i=1}^{j} N_i^\alpha}{N_\alpha} - \frac{\sum_{k=1}^{l} N_k^\beta U_k^\beta - U_1^\alpha \sum_{k=1}^{l} N_k^\beta}{N_\beta}\right\},$$

тсюда

$$\frac{d\left(\ln \frac{I_\alpha}{I_\beta}\right)}{dT} = \frac{1}{RT^2}\left\{\frac{\sum_{i=1}^{j} N_i^\alpha U_i^\alpha}{N_\alpha} - \frac{\sum_{k=1}^{l} N_k^\beta U_k^\beta}{N_\beta}\right\},$$

$\frac{\sum_{i=1}^{j} N_i^\alpha U_i^\alpha}{N_\alpha} = (U_i^\alpha)_{ср}$ — средняя энергия поворотных изомеров группы $\alpha$ ладающих линией $\omega_\alpha$) с учетом их концентраций, а $\frac{\sum_{k=1}^{l} N_k^\beta U_k^\beta}{N_\beta} =$ $(U^\beta)_{ср}$ — средняя энергия изомеров группы $\beta$ (обладающих линий $\omega_\beta$) учетом концентраций.

Итак

$$\frac{d\left(\ln \frac{I_\alpha}{I_\beta}\right)}{dT} = \frac{(U_i^\alpha)_{ср} - (U_k^\beta)_{ср}}{RT^2}, \tag{9}$$

е. находимая по уравнению (1) эффективная разность энергий, $\Delta U_{эфф}$, ляется разностью средних энергий групп изомеров, в их указанном ше смысле. Необходимо подчеркнуть, что средняя энергия изомеров й или иной группы есть функция от $T$, а поэтому и $\Delta U_{эфф} = (U_i^\alpha)_{ср} -$ $(U_k^\beta)_{ср}$ зависит от температуры в гораздо большей степени, чем разсть энергий двух отдельных изомеров, $\Delta U_{nm}$. Для точного определея $\Delta U_{эфф}$ как функций $T$ следует на основании экспериментальных нных строить кривую зависимости $\ln \frac{I_\alpha}{I_\beta}$ от $\frac{1}{T}$, т. е. использовать непоэдственно дифференциальное уравнение (9) (а не (1), когда получается которое усредненное в рассматриваемом интервале $T$ значение $\Delta U_{эфф}$.). нгенс угла наклона касательной в какой-либо точке кривой и будет вать значение $\Delta U_{эфф}$ для соответствующей температуры.

## ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен вопрос о возможности определения разностей энергий дельных поворотных изомеров сложных молекул по данным о темпераэной зависимости отношения интенсивностей двух спектральных лий в тех случаях, когда каждая из этих линий относится сразу к нескольм изомерам данной молекулы.

2. Выяснен физический смысл определяемых обычно в таких слух эффективных значений разностей энергий поворотных изомеров.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
3.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Mizushima, «Internal Rotation», Acad. Press. Inc., New. York, 1954.
2. Ю. А. Пентин и В. М. Татевский, Вестник МГУ, № 3, 73, 1955.
3. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИИЛ, 1952.
4. J. Brown, N. Sheppard, Trans. Farad. Soc., 50, 535, 1954.
5. Ю. А. Пентин и В. М. Татевский, ДАН, 108, 290, 1956.

## ON THE POSSIBILITY OF THE SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF THE DIFFERENCE IN ENERGIES OF ROTATION ISOMERS OF COMPLEX MOLECU

***Yu. A. Pentin*** **and** ***V. M. Tatevskiĭ*** *(Moscow)*

Summary

The possibility has been examined of determining energy differences between i vidual rotation isomers of complex molecules from data on the temperature depend of the ratio of the intensivities of two spectral lines when each of these lines refers si taneously to a number of isomers of each molecule.

The physical meaning has been elucidated of the effective differences in energ rotation isomers, usually determined in such cases.

# ...ЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И МЕДИ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 18000 *кг/см²*

**М. Г. Гоникберг, Г. П. Шаховской и В. П. Бутузов**

До недавнего времени наши сведения о влиянии сверхвысокого давле-...я на температуру плавления металлов ограничивались данными Бридж-...на [1, 2], изучавшего плавление некоторых легкоплавких металлов ...алия, натрия, лития, рубидия и цезия, ртути и галлия) при давлениях ... 12 000 *кг/см²* и висмута до 17 000 *кг/см²*.

С 1953 г. в Институте кристаллографии Академии наук СССР проводятся исследо...ния фазовых превращений металлов в условиях сверхвысокого давления. Разрабо...нная методика получения и измерения высокой температуры внутри канала сосуда ...ерхвысокого давления позволила расширить температурный интервал при исследо...ниях плавления металлов под сверхвысоким давлением [3]. Были измерены темпе...туры плавления олова и свинца до давления 34 000 *кг/см²* [4] сурьмы, кадмия, ...нка и таллия при давлении до 30 000 *кг/см²* [5] и висмута до дав...ния 30 000 *кг/см²* [6]. Указанные измерения производились с образцами металлов, ...мещенными в нагреваемый тигель, в среде изопентана в канале мультипликатора ...ерхвысокого давления. Температура плавления перечисленных выше металлов, за ...ключением висмута, галлия и сурьмы, повышается с увеличением давления. В слу...е висмута и галлия температура плавления понижается лишь до достижения трой...й точки: α-фаза—β-фаза—расплав. В случае же сурьмы понижение температуры пла...ения наблюдалось во всем исследованном интервале давлений.

В 1955 г. были опубликованы измерения температуры плавления германия при ...влениях до 180 000 *кг/см²*, выполненные, по-видимому, в аппаратуре для синтеза ...маза [7]. Образец германия помещался в графитовый цилиндрик, являвшийся од...овременно и нагревательным элементом. Давление определялось с помощью гра...ированной кривой, построенной по точкам полиморфных превращений висмута, ...ллия, цезия и бария. Температура измерялась платино-платинородиевой термопа...й. Было найдено, что во всем интервале давлений температура плавления герма...я понижается.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе излагаются результаты измерения температуры ...лавления алюминия и меди при давлениях до 18 000 *кг/см²*. Получение ... канале мультипликатора в среде изопентана температур выше 600° затруд...ительно, так как происходит крекинг изопентана, и выделяющийся при ...ом кокс замыкает витки нагревательной спирали. Поэтому при про...едении опытов, сочетающих сверхвысокое давление с высокой темпера...урой, в качестве среды, передающей давление, целесообразно применять ...з.

В развитие описанной ранее конструкции мультипликатора [8] в ...нституте кристаллографии было разработано два типа аппаратуры, ...озволяющей создавать сверхвысокие газовые давления в сочетании с ...ысокой температурой. В первом из них средой, передающей давление, ...влялась углекислота. В ней было проведено исследование зависимости ...олиморфного превращения черного фосфора от давления и температуры ...]. Во втором типе аппаратуры передающей давление средой являет...я азот или аргон. Конический сосуд сверхвысокого давления в этой ...ппаратуре снабжается устройством, позволяющим подавать в него сжа...ый до 2000 *кг/см²* газ и затем отсекать объем канала конуса от газовой ...оммуникации.

Определение зависимости температуры плавления алюминия и меди ... давления производилось в аппаратуре второго типа. Для исследований ...ами применялись чистые алюминий (99,99%) и медь (99,995%).

Схема монтажа в канале мультипликатора показана на рис. 1.

Плавление образца алюминия производилось в графитовом тигле *1* диаметро 10 *мм* и высотой 14 *мм*, помещенном внутри нагревательного элемента *2* из нихром вой проволоки. Для того чтобы графит не замыкал витков нихромовой спирали, тигел был отделен от нее тонким слоем слюды. Температура плавления алюминия под да лением измерялась дифференциальной платино-платинородиевой термопарой *3*. Дл предохранения «горячего» спая термопары от растворения в расплавленном алюми нии он помещался в тонкий кварцевый чехол *4*, укрепленный в графитовой крышке тигля «Холодный» спай термопары помещался глубоко в тело электроввода *5*. Его темпера ра измерялась другой термопарой *6*, введенной в корпус элекроввода снаружи, приче расстояние от спая этой термопары до «холод ного» спая термопары *3* не превышало 6 *мм*.

Для теплоизоляции печи от стенок ка нала конуса все свободное пространство канале мультипликатора заполнялось мелки порошком окиси алюминия за исключение верхней части, в которой перемещаетс поршень. Э.д.с. обеих термопар измерялас двумя потенциометрами типа ПП-1. Дл определения давления в канале мульти

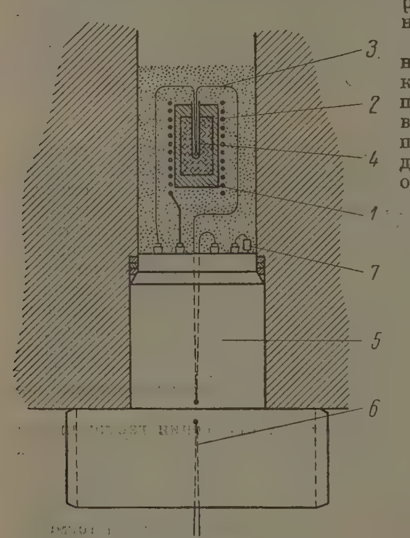



Рис. 1. Схематический разрез измерительного устройства в канале сосуда сверхвысокого давления

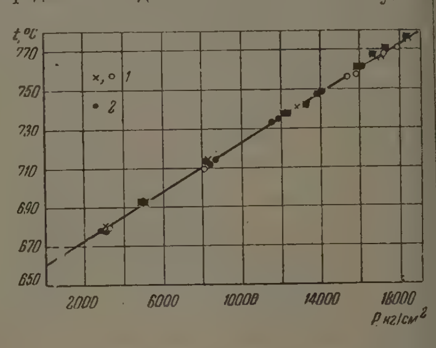



Рис. 2. Зависимость температуры плавления алюминия от давления: *1* — в среде аргона, *2* — в среде азота

пликатора на электровводе была смонтирована катушка манганинового манометра *7* Измерение сопротивления манганиновой катушки производилось мостом сопротивле нии МВЛ-47. Точность измерения давления и температуры составляла соответственно $\pm 100$ *кг/см²* и $\pm$ 2°.

Опыты по плавлению алюминия под давлением были проведены в среде азота и аргона (в связи с возможностью взаимодействия алюминия с азотом с образованием нитрида). Результаты измерений приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, температура плавления алюминия в одинаковой степени возрастает при увеличении давления в среде аргона и азота.

При определении зависимости температуры плавления меди от давления для получения более высокой температуры нихромовая спираль была заменена вольфрамовой, а кварцевый чехол для предохранения «горячего» спая термопары заменен стальным «карманом» со стенкой толщиной 0,4 *мм*. Весь монтаж и методика измерений оставались прежними. Передающей давление средой в этих опытах служил азот. Результаты измерений представлены на рис. 3. Точность измерения температуры в интервал 1050—1250° мы оцениваем в $\pm$ 5°.

В пределах точности измерений температура плавления алюмини и меди повышается с давлением линейно. Для алюминия величина $dT/dP$ оставляет $6{,}3 \cdot 10^{-3}$ *град·см²/кг* и для меди $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ *град·см²/кг*.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Симон с сотрудниками [10] предложили следующее уравнение, выражающее зависимость температуры плавления веществ от давления:

$$\frac{P}{\alpha}=\left(\frac{T}{T_0}\right)^c-1, \quad (1)$$

где $P$ — давление, $T$ и $T_0$ — температура плавления в ° K соответственно при давлении $P$ и атмосферном давлении, $\alpha$ и $c$ — константы. Для неполярных веществ величина $\alpha$ оказалась близкой по значению к так называемому внутреннему давлению, определенному по энергии испарения вещества ($\lambda$)

$$\alpha=\frac{\lambda-RT}{V}, \quad (2)$$

где $V$ — объем жидкости. Величина $c$ для этих веществ оказалась лежащей между 1 и 2. Так $c$ для аргона равно 1,16 [11], для гелия 1,554 [12] и для

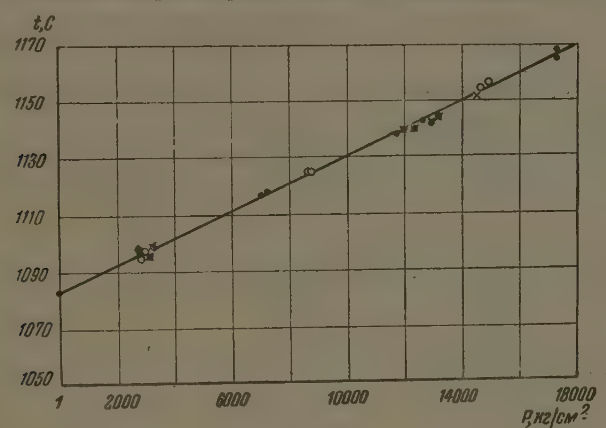



Рис. 3. Зависимость температуры плавления меди от давления. Точки — результаты отдельных опытов

азота—1,775 [11]. При $c=1$ температура плавления должна линейно возрастать с давлением По мере увеличения $c$ кривые плавления $T-P$ все более отклоняются от прямой в сторону оси давлений. Симон [13] сделал попытку применить уравнение (1) к плавлению щелочных металлов, пользуясь данными Бриджмена [1]. Оказалось, что для них величина $c$ составляет от 3,8 до 4,8. Между тем, все попытки предвычислить величину $c$ на основе различных уравнений состояния жидкостей и твердых тел (см. [14—16])привели к значению $1<c<1{,}5$. По-видимому, уравнение Симона в случае плавления металлов может рассматриваться лишь как эмпирическое.

Расчет показывает, что в случае плавления свинца и олова [4] значения $c$ равны соответственно приблизительно 2,5 и 4,0; следует, однако, отметить, что величины $\alpha$ и $c$ чрезвычайно чувствительны к малейшим изменениям кривой плавления, поэтому точность определения их по кривым плавления весьма невелика. Кривая плавления таллия также вогнута к оси давлений [5]. В случае меди и алюминия, а также кадмия и цинка [5] зависимость температуры плавления от давления в пределах точности определений может быть выражена прямой линией.

Можно надеяться, что дальнейшее накопление экспериментального материала по плавлению металлов под давлением позволит дать теоретическое объяснение наблюдаемых при этом закономерностей и связать их с особенностями строения металлов.

## ВЫВОДЫ

1. Определена температура плавления алюминия и меди в среде инер ного газа при давлениях до 18 000 *кг/см*². Найдено, что в пределах точност измерений температура плавления этих металлов возрастает линейн с повышением давления.

2. Рассмотрен вопрос о применимости уравнения Симона к плавлени металлов при высоких давлениях.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила
3.VII.1956

## ЛИТЕРАТУРА


1. P. W. Bridgman, The Physics of high pressure, London, 1949.
2. P. W. Bridgman, Phys. Rev., 48, 893, 1935.
3. В. П. Бутузов и М. Г. Гоникберг, С. П. Смирнов, ДАН СССР 89 651, 1953.
4. В. П. Бутузов и М. Г. Гоникберг, ДАН СССР 91, 1083, 1953.
5. В. П. Бутузов, Е. Г. Понятовский, Г. П. Шаховский, ДАН СССР 109, 519, 1956.
6. В. П. Бутузов, Е. Г. Понятовский, «Кристаллография», т. 1, вып. 5 572, 1956.
7. H. Tracy Hall, J. Phys. Chem., 59, 1144, 1955.
8. В. П. Бутузов, Г. П. Шаховский, М. Г. Гоникберг, Труды Института кристаллографии Академии наук СССР, вып. 11, стр. 233, 1955.
9. В. П. Бутузов, С. С. Бокша, Сборник «Рост кристаллов». Изд. АН СССР, 1957.
10. F. E. Simon, M. Ruhemann, W. A. M. Edwards, Z. phys. Chem., B2, 340, 1929; B6, 62, 1929.
11. D. W. Robinson, Proc. Roy. Soc., A225, 393, 1954.
12. I. S. Dugdale, F. E. Simon, Proc. Roy. Soc. A218, 291, 1953.
13. F. E. Simon, Nature, 172, 746, 1953.
14. C. Domb, Phil. Mag., 42, 1316, 1951.
15. De Boer, Proc Roy. Soc., A215, 4, 1952.
16. L. Salter, Phil. Mag., 45, 369, 1954.


---

## MEASUREMENT OF THE MELTING POINTS OF ALUMINA AND COPPER AT PRESSURES UP TO 18 000 *kg/cm*²

*M. G. Gonikberg*, *G. P. Shakhovskoi* and *V. P. Butuzov (Moscow)*

Summary

The melting points of alumina and copper have been determined in an inert gas atmosphere at pressures up to 18000 *kg/cm*². It was found that within the limits of experimental error the melting points of these metals rise linearly with the pressure.

The applicability of Simon's equation to the melting points of metals at high pressures is discussed.

# ФИЗИКО-ХИМИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ВЫСШЕЙ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА $H_2O_4$ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА С АТОМАРНЫМ ВОДОРОДОМ

*Н. И. Кобозев, И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов и Е. И. Макарова*

Проблема высших перекисей водорода, т. е. перекисных соединений ее богатых кислородом, чем нормальная перекись $H_2O_2$, была постав- а в науке три четверти века назад.

Пионерами в этом вопросе были Бертло [1], Брюль [2], Танатар [3] и А. Н. Бах Эти исследователи при выдвижении гипотезы о существовании высших перекисей орода по существу исходили из единственного экспериментального факта: несов- ения перманганатометрического и волюмометрического методов анализа перекиси орода различного происхождения. Во многих случаях наблюдалось повышенное еление кислорода. Для объяснения этого факта предполагалось, что в перекиси орода содержатся соединения типа $H_2O_3$ и $H_2O_4$, титрующиеся подобно обычной екиси.

Однако тщательная проверка этих результатов показала, что в каждом случае выделение кислорода вызывалось причинами, не связанными с существованием ших перекисей водорода [5–7]. Одновременно с опровержением эксперименталь- данных сторонников гипотезы существования высших перекисей водорода была ргнута и сама гипотеза.

В последнее время вопрос о существовании высшей перекиси водорода $H_2O_4$ был ят в ряде работ советских ученых. При изучении самых разнообразных явлений — модействия разбавленных кислот с $CaO_4$ [8], окисления водорода в диффузион- пламени [9], кинетики разложения чистой перекиси водорода [10], фотолиза воров $H_2O_2$ [11] — были обнаружены факты (главным образом аналитического актера), говорившие о существовании соединения $H_2O_4$. Хотя работа П.М.Стадни- [9] была опровергнута [12], но последовавшая за тем дискуссия [13, 14] не при- к однозначному ответу на поставленный вопрос.

Изучение низкотемпературного взаимодействия диссоциированных в электри- ом разряде паров воды и атомарного водорода с кислородом, начатое Родебушем , Гейбом и Гартеком [16], позволило поставить вопрос о существовании высшей кеси водорода на совсем иной экспериментальной базе. Упомянутые авторы, а ке Охара [17], тщательно проверивший их опыты, обнаружили, что при этих вза- действиях в охлаждаемой ловушке вымораживается стекловидное вещество, об- ющее весьма интересными свойствами. Приблизительно при −115° оно начинает но разлагаться с выделением газа. При —61° вещество плавится и скорость раз- ения возрастает. Анализ выделяющегося при разложении газа, показал, что он ется кислородом. После разложения стекловидного вещества остается концен- рованный раствор перекиси водорода. Охара установил, что молярное отношение ляющегося кислорода к перекиси водорода в растворе оставалось постоянным каждой серии опытов и не зависело от скорости поступления исходных веществ. взаимодействии атомарного водорода с кислородом это отношение было равно при ительно 0,1, при взаимодействии продуктов диссоциации паров воды – в два ра- льше. В контрольных опытах по охлаждению концентрированных растворов пе- си водорода с последующим их нагреванием разложение при —115° не наблюда- . Все эти факты позволили Охара предположить в стекловидном веществе, кроме киси водорода и воды, наличие третьего компонента—$HO_2$ — радикалов, кото- могут рекомбинировать, давая соединение $H_2O_4$ - высшую перекись водорода *.

При нагревании выше — 115° соединение $H_2O_4$ разлагается на кислород и перекись орода. Однако отсутствие простой стехиометрии между $H_2O_2$ и выделяющимся кис-

* Мы не останавливаемся на разборе «адсорбционной» точки зрения Виллея [18] зомерной гипотезы» Гейба и Гартека [16], так как в настоящее время они не только состоянии объяснить накопленный экспериментальный материал, но противоречат едним данным (см. [19, 25, 26]).

лородом ясно говорит о том, что Охара не получил высшей перекиси в индивидуа[льном] состоянии и о том, что предположение об образовании высшей перекиси сос[та]ва $H_2O_4$ является по существу произвольным.

Интерес к рассматриваемым здесь низкотемпературным взаимодействиям силь[но] повысился за последние 5—8 лет, о чем свидетельствуют многочисленные работ[ы], опубликованные в печати [20—27]. К сожалению, большинство этих работ являет[ся] повторением ранее проведенных исследований и вносят мало нового в разбираем[ый] вопрос. Исключение составляют, пожалуй, работа Фонера и Гудзона [21], посвящ[ен]ная масс-спектрометрическому исследованию взаимодействия продуктов диссоциа[ции] водяных паров, и работы Джигера [20, 26] по инфракрасному спектру стекловидно[го] вещества, в которых доказывается, что в стекловидном веществе содержит[ся] радикал $HO_2$. Тем самым точка зрения Охара получает некоторое подтверждение.

В заключение приведенного краткого обзора необходимо еще раз указать, что [ни] один исследователь не получал соединение $H_2O_4$ в концентрированном или индивидуа[ль]ном виде. Более того, все исследователи вели работу со сложным как по составу, та[к и] по строению, стекловидным веществом, в котором содержание соединения $H_2O_4$ в лу[ч]ших случаях, достигало лишь 14—18 вес. %. В силу этого все изученные свойст[ва] соединения $H_2O_4$ носят недостоверный характер.

Отыскание метода синтеза стекловидного вещества, более богатого с[о]единением $H_2O_4$, могло бы способствовать решению проблемы существ[о]вания высшей перекиси водорода.

При выборе метода синтеза важно было знать, по каком механизм[у] идут указанные взаимодействия. Это было необходимо для того, чтобы п[о]добрать соответствующие условия. Анализ литературных данных, а такж[е] результатов, изложенных в диссертации Л. И. Некрасова [28], указал[и], что высшая перекись водорода образуется из продуктов диссоциации вод[ы] (соответственно из атомарного водорода и кислорода) через радикал Н[$O_2$] на стенках, охлажденных ниже — 120°. Этот процесс может мыслить[ся] как результат взаимодействия Н-атома с молекулой кислорода, адсорб[и]рованной на холодных стенках, причем образующийся $HO_2$-радик[ал] здесь же конденсируется.

Такой механизм привел нас к мысли взять вместо трудно сжижаемо[го] в вакууме кислорода его легко конденсируемую аллотропическую форму [—] озон (температура кипения — 112°) и провести синтез перекиси путем бо[м]бардировки жидкой пленки 100% озона атомами водорода. Самый фа[кт] получения при этом больших количеств высшей перекиси $H_2O_4$ уже оп[и]сан в [29]. В данной работе приводится подробное описание методи[ки] эксперимента и влияния некоторых факторов на выход соединения $H_2$[$O_4$] (силы тока в разрядной трубке, поставляющей атомарный водоро[д], длительности бомбардировки и др.), а также вероятный механизм обра[зо]вания $H_2O_4$.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЙ

Опыты по взаимодействию жидкого озона с атомарным водородом проводил[ись] в вакуумной установке, главная часть которой изображена на рис. 1. Озон получ[ал]ся в этой же установке при пропускании через тлеющий разряд кислорода и вымо[ра]живался в ловушке *1*. Так как озон конденсировался при об[щем] давлении в установке, равном 0,5 *мм* рт. ст., то это обеспечивало [от]сутствие в нем кислорода. После накопления нужного для работы количества оз[она] установка откачивалась до $10^{-6}$ *мм* рт. ст., а затем озон испарялся в баллоны *2* с [об]щим объемом около 7 *л*. Необходимый для опыта озон вновь конденсировался в лов[уш]ке *1* в виде темно-синего кольца при —196°. Его количество определялось по у[пал]и давления в баллонах *2*. Во всех опытах исходное для бомбардировки количес[тво] озона равнялось 2,5 *мМ* (120 *мг*).

Атомарный водород получался в разрядной трубке *3* при давлении 0,5 *мм* рт. [ст.] и скорости протока 53 *мМ/час*. Продолжительность бомбардировки жидкого оз[она] атомарным водородом менялась от 5 до 200 мин. Было проведено три серии опы[тов] при силе разрядного тока 150, 200 и 300 mA.

Предварительные опыты, в которых жидкий озон подвергался бомбардиро[вке] молекулярным водородом, показали полное отсутствие взаимодействия между эт[ими] веществами при температуре жидкого азота.

При взаимодействии с атомарным водородом, темно-синяя пленка жидкого озо-. превращалась в прозрачное стекловидное вещество, окрашенное следами непро-эагировавшего озона в слабо-голубой цвет. При повышении температуры получен-ое стекловидное вещество начинало разлагаться, а затем плавилось, причем скорость азложения резко возрастала. При разложении выделялся кислород, а в ловушке оставался примерно 40% раствор перекиси водорода. Таким образом, при взаимо-ействии жидкого озона с атомарным водородом получалось стекловидное вещество, по нешним признакам аналогичное ранее описанному. Однако по составу это вещество ильно отличалось от последнего. Более подробно этот вопрос будет обсужден ниже.

В табл. 1 дана сводка экспериментальных результатов для всех трех пытов. Из табл. 1 и рис. 2, на которых представлены зависимости выходов онечных продуктов от продолжительности бомбардировки для одной си-ы тока (150 mA), следует, что выхода конечных продуктов с увеличением

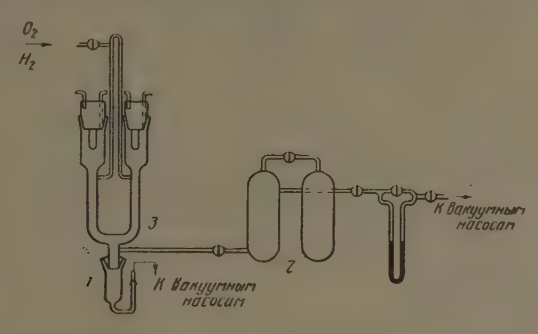
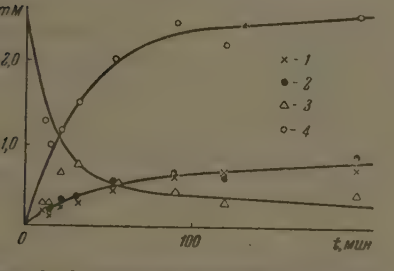



Рис. 1. Схема установки

ремени реакции растут и стремятся к определенному пределу. После достижения этого предела взаимодействие практически прекраща-ось. Существование предела нетрудно объяснить тем, что, во-первых, меньшается количество озона; а во-вторых, образующееся стекловидное




ис. 2. Зависимость выходов конечных родуктов от продолжительности бом-ардировки для силы тока 150 mA: *1,2*— —$H_2O_4$ *3* — $O_3$; *4* — $H_2O$

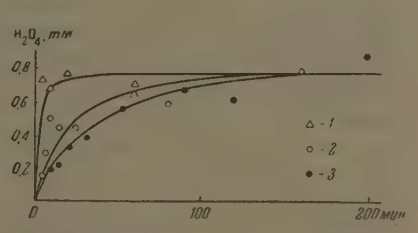



Рис. 3. Зависимость выхода соединения $H_2O_4$ от силы тока (концентрации атомарного водорода): *1*—300; *2*—200; *3*—150 mA

ещество, экранирует озон. Именно вследствие этого экранирующего дей-твия стекловидного вещества даже при длительной бомбардировке озон е реагировал с атомарным водородом нацело. Самое стекловидное веще-тво, очевидно, не подвергается действию атомарного водорода, так как редельные выходы для разных сил разрядного тока одни и те же, как это идно из рис. 3. Из этого же рисунка следует, что с увеличением силы раз-ядного тока (а это пропорционально увеличению концентрации атомного

Таблица 1

| Сила разрядного тока, мА | Продолжительность бомбардировки, мин. | Образовалось | | $H_2O$, мМ | Не прореагировало $O_3$, мМ | Конц. $H_2O_2$ (после разложения $H_2O_4$), вес. % | Конц. $H_2O_4$ (до разложения), вес. % | $\frac{O_2\text{ (выд.)}}{H_2O_2\text{ (ост.)}}$ $\frac{мМ}{Мм}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $H_2O_2$ (после разложения $H_2O_4$), мМ | $O_2$ после разложения $H_2O_4$ мМ | | | | | |
| 150 | 11 | 0,19 | 0,19 | 1,28 | 0,31 | 21,8 | 35,5 | 1,00 |
| 150 | 15 | 0,21 | 0,13 | 1,00 | 0,29 | 28,2 | 43,4 | 0,62 |
| 150 | 22 | 0,32 | 0,22 | 1,17 | 0,67 | 52,0 | 50,0 | 0,69 |
| 150 | 32 | 0,38 | 0,29 | 1,50 | 0,79 | 32,4 | 48,0 | 0,76 |
| 150 | 53 | 0,56 | 0,43 | 2,05 | 0,54 | 34,0 | 50,0 | 0,77 |
| 150 | 90 | 0,68 | 0,60 | 2,50 | 0,46 | 34,0 | 49,0 | 0,88 |
| 150 | 120 | 0,62 | 0,66 | 2,23 | 0,33 | 52,5 | 54,0 | 1,06 |
| 150 | 200 | 0,88 | 0,72 | 2,60 | 0,44 | 39,0 | 55,0 | 0,82 |
| | | | | | | Среднее | 48,1 | 0,83 |
| 200 | 8 | 0,29 | 0,38 | 0,61 | 0,81 | 48,0 | 63,5 | 1,31 |
| 200 | 10 | 0,50 | 0,56 | 0,50 | 0,90 | 65,5 | 78,5 | 1,12 |
| 200 | 15 | 0,44 | 0,47 | 1,06 | 0,60 | 44,0 | 60,0 | 1,07 |
| 200 | 25 | 0,44 | 0,47 | 1,17 | 0,46 | 44,0 | 58,0 | 1,07 |
| 200 | 80 | 0,59 | 0,63 | 2,21 | — | 33,0 | 49,5 | 1,07 |
| 200 | 160 | 0,79 | 0,86 | 2,40 | 0,25 | 26,0 | 55,0 | 1,09 |
| | | | | | | Среднее | 60,8 | 1,12 |
| 300 | 5 | 0,74 | 0,69 | 1,56 | 1,02 | 48,0 | 63,6 | 0,93 |
| 300 | 10 | 0,68 | 0,59 | 0,95 | 0,52 | 58,0 | 72,0 | 0,87 |
| 300 | 20 | 0,77 | 0,66 | 1,89 | 0,50 | 43,0 | 59,7 | 0,86 |
| 300 | 60 | 0,65 | 0,78 | 1,78 | 0,46 | 41,0 | 57,3 | 1,20 |
| 300 | 60 | 0,71 | 0,84 | 2,28 | 0,54 | 37,0 | 71,5 | 1,18 |
| | | | | | | Среднее | 64,8 | 1,01 |

водорода) приблизительно линейно возрастает скорость достижения предельного выхода соединения $H_2O_4$ — основного компонента стекловидного вещества. Выход воды (рис. 4) не зависит от силы разрядного тока и определяется только временем бомбардировки.

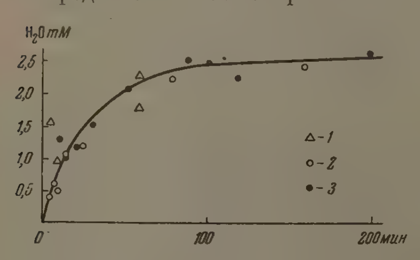



Рис. 4. Зависимость выхода $H_2O$ от силы тока (концентрации атомарного водорода): 1—300; 2—200; 3—150 mA

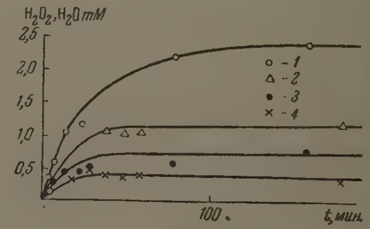



Рис. 5. Зависимость предельных выходов $H_2O_2$ и $H_2O$ от размера пленки жидкого озона: 1 — выход $H_2O$ (широкая пленка); 2 — $H_2O$ (узкая пленка); 3 — $H_2O_2$ (широкая пленка); 4 — $H_2O_2$ (узкая пленка)

Предположение об экранирующем действии стекловидного вещества было проверено прямым экспериментом. Когда условия конденсации озона

ли изменены таким образом, что получилась более узкая, но более толстая енка озона (при том же исходном количестве озона), предельные выходы зко уменьшились (рис. 5). Толщина экранирующего слоя оставалась, евидно, той же самой, но ширина его сокращалась, а следовательно, еньшались количество прореагировавшего озона и пропорционально ому выхода продуктов реакции.

Наиболее важным показателем, полученным в ходе исследования, яется отношение выделяющегося при разложении кислорода к остаюйся перекиси водорода. Во всех опытах это отношение было постоянм и равным единице. Оно не зависело ни от силы разрядного тока, ни от одолжительности взаимодействия. Аналоное отношение для кислорода и воды не храняет подобного постоянства (см. л. 1, рис. 6).

Рис. 6. Отношение количества выделяющегося при разложении $O_2$ к остающейся $H_2O_2$ при силе тока: *1*—300; *2*—200; *3*—150 mA

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Рассмотрение полученных эксперименьных данных позволяет сделать некото заключения о механизме взаимодействия дкого озона с атомарным водородом и о таве получающегося стекловидного вества.

В качестве первичных реакций могут расстриваться следующие два процесса:

$$O_3\,(ж) + H \rightarrow HO_2 + O, \tag{1}$$

$$O_3\,(ж) + H \rightarrow HO + O. \tag{2}$$

итывая наличие в молекуле озона двух авноценных связей O — O, нам кажется вполне правдоподобным дотить существование обоих процессов. Из четырех полученных по кциям (1) и (2) продуктов лишь радикал $HO_2$ способен конденсироься на холодных стенках ловушки *1* (рис. 1). Остальные три дукта — HO-радикалы, O-атомы и $O_2$-молекулы — должны покидать нку жидкого озона. Активные частицы HO-радикала, O-атомы вступав газовой фазе в цепную реакцию с молекулярным водородом:

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H, \tag{3}$$

$$O + H_2 \rightarrow OH + H \text{ и т. д.} \tag{4}$$

видимому вследствие этого обстоятельства выход воды не зависит от центрации атомарного водорода (силы разрядного тока).

Для молекул кислорода в газовой фазе, вообще говоря, мыслимы слеющие два процесса:

$$O_2 + H + M \rightarrow HO_2 + M, \tag{5}$$

$$O_2 + H \rightarrow HO + O. \tag{6}$$

Первая реакция ведет к образованию $HO_2$-радикала, вторая реакция четом реакции (3) может привести к образованию воды. Однако вероятти обоих этих взаимодействий много меньше, чем для реакции (3). что кислород, образующийся по уравнению (2), в основном, не зываясь, покидает ловушку.

Чтобы проследить судьбы $HO_2$-радикалов, обратимся к молярным отениям конечных продуктов. Выше указывалось, что отношение выд), *мМ*/$H_2O_2$(ост), *мМ* постоянно и близко к единице. Найденная ная связь кислорода и перекиси водорода заставляет предположить, оба эти продукта возникают при разложении первичного вещества, коым, по всей вероятности, можно считать высшую перекись водорода тава $H_2O_4$. В самом деле, радикалы $HO_2$, получающиеся по уравнению

(1), накапливаются в пленке жидкого озона и рекомбинируют

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_4,$$

давая соединение $H_2O_4$, которое в смеси с вымораживающейся из газов фазы водой образует стекловидное вещество. При образовании дос точно толстого слоя последнего взаимодействие прекращается. Если наряду с процессами (1), (2) и (3) имел место процесс образования пе киси водорода по уравнению

$$HO_2 + H + M \rightarrow H_2O_2 + M,$$

где М — холодная стенка, то отношение $O_2$ (выд), *мМ*/$H_2O_2$(ост), т было бы меньше единицы. Только предположение, что при повышении те пературы соединение $H_2O_4$ разлагается на кислород и перекись водоро по уравнению $H_2O_4 \rightarrow H_2O_2 + O_2$, может объяснить найденную свя между количествами выделяющегося кислорода и перекиси водоро Следовательно, первичными продуктами взаимодействия жидкого озон атомарным водородом являются $H_2O_4$ и $H_2O$. Перекись водорода не обр зуется вовсе, она получается лишь при разложении соединения $H_2O_4$. Так образом, вместо трехкомпонентного стекловидного вещества было получе двухкомпонентное, в котором содержание соединения $H_2O_4$ при увели нии силы разрядного тока достигало 48—67 вес. %, что, очевидно, долж значительно облегчить дальнейшее изучение свойств этого соединени Возможно, однако, что полученное нами вещество общего состава $H_2$ отчасти является смесью вымороженных радикалов $HO_2$. Сейчас пока тр но решить альтернативу, содержит ли стекловидное вещество только с единение $H_2O_4$ или же имеется примесь $HO_2$-радикалов.

Кислородный баланс типичного опыта, представленный в табл. не только согласуется с предложенным механизмом, но позволяет так оценить относительную вероятность реакций (1) и (2).

Таблица 2

| Исходный кислород, *г/ат* | Кислород не прореаг. $O_3$, *г/ат* | Кислород в $H_2O_4$, *г/ат* | Кислород в $H_2O$, *г/ат* | Потеря кислорода в виде $O_2$, *г/ат* |
|---|---|---|---|---|
| 7,5 | 1,0 | 3,3 | 2,5 | 0,8 |

Если предположить, как это было сделано, что $O_2$, получающийся по ура нению (2), теряется, то реакция (1) в 4 раза вероятней реакции (2). OH-р дикалы и O-атомы не теряются, так как в воду переходит третья час исходного кислорода. Следовательно, OH-радикалы и O-атомы участвую только в реакциях (3), ведущих к образованию воды.

Нами были также поставлены опыты по бомбардировке атомарным в дородом конденсированных пленок кислородных соединений азота — з киси азота $N_2O$ и двуокиси азота $NO_2$, которые должны были выяснит необходима ли для образования радикала $HO_2$ и перекиси $H_2O_4$ свя двух атомов кислорода O — O или этот процесс может идти и при нал чии связи O — *X* (где *X* — другой элемент). Опыты ставились так же, к и с жидким озоном, с той лишь разницей, что в ловушке *1* вымаражива лась твердая пленка $N_2O$ или $N_2O_4$, которые затем бомбардировалис H-атомами. Анализ продуктов такого воздействия показал, что ни в одно случае не образовывались ни $HO_2$-радикалы, ни $H_2O_4$, ни $H_2O$ В случае $N_2O$ получалась только вода и удалялся азот, т. е. реакци шла по следующей схеме:

$$N_2O_{(тв)} + H \rightarrow HO + N_2,$$

$$OH + H + M \rightarrow H_2O + M,$$

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H \text{ и т. д.}$$

В случае бомбардировки, четырехокиси азота в конечном счете полу-
ся кислый раствор, который по соотношению данных титрования и веса
твора нельзя полностью отождествить ни с раствором азотной кислоты,
с раствором азотистой кислоты.

Данные опыты ясно показывают, что для образования перекиси через
марный водород и кислород необходима связь О — О, т. е. необходимо
разование радикала $HO_2$, который дальше может давать и $H_2O_4$ и $H_2O_2$:

$$2\,HO_2 \rightarrow H_2O_4 \xrightarrow{-O_2}$$

$$HO_2 + H + M \rightarrow H_2O_2 + M.$$

дикал же OH, очевидно, не способен образовывать перекись водорода
рекомбинационному механизму:

$$2\,OH + M \rightarrow H_2O_2 + M,$$

дает лишь воду по изображенным выше уравнениям (3).

В заключение отметим, что хотя мы считаем предложенный механизм
разования $HO_2$, $H_2O_4$ и $H_2O_2$ довольно надежно обоснованным сово-
пностью полученных данных, но окончательное решение может быть дано
шь в результате дальнейшего исследования процесса взаимодействия
(ж) + H и свойств получающегося продукта. Проводимые калориметри-
ские и магнитные измерения полученного продукта, а также изучение
нетики его разложения должны дать для этого существенный материал.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие жидкого озона с атомарным водородом
и —196°. В результате этого взаимодействия вымораживается стекло-
дное вещество, содержащее высшую перекись $H_2O_4$ в смеси с водой и,
зможно, радикалами $HO_2$. Концентрация соединения $H_2O_4$ доходит до
вес.%.

2. Изучено влияние продолжительности бомбардировки и концентрации
омарного водорода на выход соединения. Показано, что накопление
сшей перекиси водорода происходит до определенного предела, зави-
щего от геометрических размеров пленки жидкого озона. Увеличение
нцентрации атомарного водорода вызывает повышение скорости дости-
ния предельного выхода $H_2O_4$, но не изменяет его значения.

3. Предложен механизм взаимодействия. Первичными процессами яв-
ются реакции (1) и (2). Образующиеся $HO_2$-радикалы дают затем $H_2O_4$,
атомы и OH-радикалы дают только воду. Получающийся по уравнению
кислород теряется для реакции.

4. Предполагается, что перекись водорода образуется только при
зложении соединения $H_2O_4$.

5. Проведено взаимодействие атомарного водорода с закисью и четы-
кокисью азота. Образование перекиси водорода в обоих случаях не об-
ружено. В случае $N_2O$ образуется только $H_2O$, в случае $N_2O_4$ — кислый
одукт. Тем самым показано, что процесс образования $H_2O_4$ и $H_2O$
участием H-атомов идет лишь при наличии связи O—O.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
2. VII. 1956

## ЛИТЕРАТУРА

C. L. Berthelot, Ann. Chem. Phys., 21, 176, 1880.
J. W. Brühe, Ber., 28, 2847, 1895.
C. H. Tanatar, Ber., 33, 1709, 1899.
А. Н. Бах, ЖРФХО, 29, 373, 1897.
N. D. Zelinsky, V. V. Borissow, Ber., 56, 396, 1923.
A. Bayer, V. Villiger, Ber., 33, 1569, 1900.
A. M. Clover, Journ. Amer. Chem., 29, 463, 1903.
К. В. Астахов, А. Г. Гецов, ДАН, 81, 43, 1951.
П. М. Стадник, ДАН, 87, 445, 1952.

10. К. Е. Круглякова, Н. М. Эмануэль, ДАН, 83, 593, 1952.
11. А. П. Пурмаль, Журн. физ. химии, 29, 846, 1955.
12. J. D. McKinley, Journ. Chem. Phys., 22, 1258, 1954.
13. К. Е. Миронов, Журн. физ. химии, 28, 2253, 1954.
14. А. П. Пурмаль, Журн. физ. химии, 29, 744, 1955.
15. W. H. Rodebush, M. H. Wahl, Journ. Chem. Phys., 1, 696, 1931.
16. K. M. Geib, P. Harteck, Ber., 65, 1550, 1932.
17. E. Ohara, Journ. Chem. Soc. of Japan, 60, 1170, 1939.
18. E. J. B. Willey, Trans. Farad. Soc. 30, 230, 1934.
19. Discussion of the Faraday Society, 14, общ. дискусс., 1953.
20. P. A. Giguere, Journ. Chem. Phys., 22, 2085, 1954.
21. S. W. Foner, B. R. Hudson, Journ. Chem. Phys., 23, 1970, 1959.
22. E. J. Badin, Journ. Amer. Chem. Soc., 10, 3651, 1948.
23. R.A. Jones, C. A. Winkler, Can. Journ. Chem., 29, 1010, 1951.
24. J. S. Batzold, C. Luner, C. A. Winkler, Can. Journ. Chem., 3в, 262, 19
25. P. A. Gigure, E. A. Secco, Eaton. Dis. Farad. Soc., 14, 104, 1953.
26. P. A. Giguere, E. A. Secco, Journ. Phys. Rad., 15, 508, 1954.
27. J. D. McKinley, D. Garvin, Journ. Chem. Soc., 77, 5802, 1955.
28. Л. И. Некрасов, Диссертация МГУ, 1951.
29. Н. И. Кобозев, Л. И. Некрасов, Е. Н. Еремин, Журн. фи химии, 30, 2580, 1956.

---

## THE PHYSICAL CHEMISTRY OF CONCENTRATED OZONE

### II. A STUDY OF THE SYNTHESIS OF THE HIGHER PEROXIDE OF HYDROGEN $H_2O_4$ BY THE REACTION BETWEEN CONCENTRATION OZONE ATOMIC HYNROGEND

***N. I. Kobozev, I. I. Skorokhodov, L. I. Nekrasov*** **and** ***E. I. Makarova***

*(Moscow)*

Summary

The reaction between liquid ozone and atomic hydrogen has been studied at —196°C As a result of this reaction a glassy substance is frozen out, containing a higher peroxid of hydrogen $H_2O_4$ in a mixture with water and perhaps with $HO_2$ radicals. The concen traion of $H_2O_4$ may reach 67% by weight. The effect has been studied of the duratio of bombardment and of the hydrogen atom concentration on the yield. It was shown tha the accumulation of the peroxide takes place up to a certain limit that depends upon th geometrical size of the liquid ozone film. Increase in the atomic hydrogen concentratio increases the rate of attaining the limiting $H_2O_4$ yield but does not affect its value.

A mechanism for the reaction has been proposed. The primary reactions are (1) an (2). The $HO_2$ radicals formed then yield the $H_2O_4$. Oxygen atoms and OH radicals yiel only water. The oxygen produced according to Eq. (2) is lost to the reaction. Hydroge peroxide has been assumed to form above —115° C by decomposition of the $H_2O_4$ wit the evolution of oxygen.'

Atomic hydrogen has been reacted with nitrogen tetroxide and nitrous oxide. In neithe case was hydrogen peroxide observed to be formed. With $N_2O$ only $H_2O$ was formed with $N_2O_4$, an acid product. Hence it was demonstrated that the process of formatio of $H_2O_4$ and $H_2O_2$ with the participation of H atoms takes place only in the presenc of the 0—0 bond.

---

# ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ БОРА

*Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев и А. В. Макаров*

Описанные в литературе методы разделения изотопов бора с помощью масс-спект-эметра высокой интенсивности [1—3], термодиффузии фтористого бора [4—7] и пе-згонки хлористого бора [8] оказались малоэффективными. Уже после выполнения стоящей работы [9] были опубликованы материалы [10] о весьма успешном разде-ении изотопов бора с помощью перегонки фтористого бора. Однако и этот послед-ий метод обладает довольно существенными недостатками, связанными со сравни-ельно малой разницей в упругостях паров компонентов $B^{10}F_3$ и $B^{11}F_3$ и с необхо-имостью вести перегонку при глубоком охлаждении.

Для разделения изотопов легких элементов едва ли не самым лучшим методом вляется разделение с помощью реакций изотопного обмена. Поэтому было интересно рименить этот метод для разделения изотопов бора. Однако сведений об обмене изо-опов бора в литературе нет.

Нами для этой цели был использован фтористый бор и его комплексные соединения, оторые он образует в большом числе [11, 12]. Среди них имеются жидкие или раство-имые в органических жидкостях; это позволяет легко создать противоток такого со-динения и фтористого бора. Некоторые из комплексов заметно диссоциированы уже ри комнатной температуре, что дает основание ожидать достаточно быстрого изотоп-ого обмена по схеме:

$$\frac{\begin{array}{c} A + B^{10}F_3 \rightleftarrows A\cdot B^{10}F_3 \\ A + B^{11}F_3 \rightleftarrows A\cdot B^{11}F_3 \end{array}}{B^{10}F_3 + A\cdot B_{11}F_3 \rightleftarrows B^{11}F_3 + A\cdot B^{10}F_3} \quad (1)$$

десь через A обозначено вещество, с которым фтористый бор дает комплексное со-динение $A\cdot BF_3$. Существуют комплексные соединения фтористого бора с ароматиескими эфирами, например анизолом и фенетолом, с некоторыми производными жир-ых эфиров и аминами, которые при нагревании количественно разлагаются на исход-ые вещества; такой способ обращения фаз экономически много выгоднее и практи-ески удобнее, чем обращение фаз с помощью добавления каких-либо реагентов. литературе нет сведений о константах равновесия реакций изотопного обмена, осно-анных на комплексообразовании; но, поскольку бор является одним из самых лег-их элементов, можно ожидать, что константа равновесия реакции (1) будет достаточ-о отличаться от единицы.

Нам казалось возможным осуществить пригодную для разделения изо-опов бора реакцию изотопного обмена между фтористым бором и каким-ибо его комплексным соединением, разлагающимся при нагревании. Из оследних мы выбрали жидкое комплексное соединение фтористого бора анизолом, которое сильно дымит на воздухе из-за заметной диссоци-ции на анизол и фтористый бор и количественно разлагается по реакции 11]:

$$A\cdot BF_3 \underset{20^\circ C}{\overset{100-150^\circ C}{\rightleftarrows}} A + BF_3 \quad (2)$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Анизол марки «чистый» перед употреблением два дня высушивал-я над металлическим натрием и затем перегонялся; отбиралась фракция, кипевшая интервале 154—156° С при атмосферном давлении.

Употреблявшийся фторборат аммония был марки «чистый».

Борный ангидрид — марки «технический».

Фтористый бор получался по реакции [12]

$$6\,NH_4BF_4 + B_2O_3 + 6\,H_2SO_4 \rightarrow 6\,NH_4HSO_4 + 8\,BF_3 + 3\,H_2O \quad (3)$$

Комплекс анизол — фтористый бор. Для последующей рабо[illegible] необходимо было знать, хотя бы приблизительно, какое количество фтористого бо[illegible] поглощает анизол, и в каких условиях идет количественное разложение комплек[illegible] анизол — фтористый бор. Поглощение фтористого бора анизолом изучалось в пр[illegible] боре, изображенном на рис. 1. Газовый счетчик *2* по устройству напоминает больш[illegible] ртутный затвор. Колокол счетчика опущен в ртуть, и объем его прокалиброван. [illegible] сосуды *8* и *9*, объемом каждый по 10 *мл*, впаяны стеклянные фильтры *6* и *7*; в кажд[illegible] сосуд было налито по 4 *мл* анизола. Фтористый бор получался в колбе по реакц[illegible] (3) и при открытом кране *3* и закрытом *4* поступал под колокол счетчика. Когда п[illegible] колоколом собиралось достаточное количество газа, нагревание колбы прекращало[illegible] и кран *3* закрывался. Затем вертикальным движением колокола давление газа п[illegible] ним приводилось к атмосферному и отсчитывался объем. После этого открывался кр[illegible] *4* и фтористый бор медленно пропускался в анизол, находившийся в сосуде *8*. Давл[illegible] ние снова приводилось к атмосферному, и отсчитывался объем. Разность объем[illegible] представляет собою объем газ[illegible] поглощенного анизолом. Эта пр[illegible] цедура повторялась нескольк[illegible] раз, пока из трубки *10* не нач[illegible] нал идти удушливый белый дым[illegible] Суммарный объем газа, пропуще[illegible] ного в анизол, за вычетом объем[illegible] воздуха, первоначально находи[illegible] шегося в колбе и счетчике, ок[illegible] зался равным 850 *мл*. Затем к с[illegible] суду *8* был последовательно по[illegible] ключен сосуд *9* с 4 *мл* анизола, [illegible] сквозь оба сосуда снова пропу[illegible] кался фтористый бор до появл[illegible] ния дыма из трубки *11*.

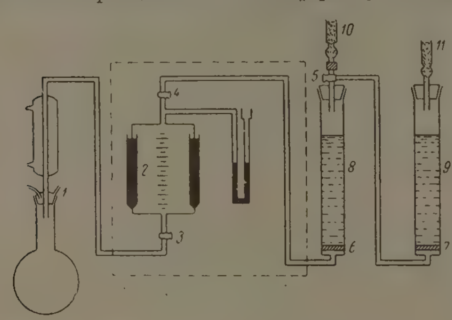



Рис. 1. Прибор для изучения состава комплекса анизол—фтористый бор

Общее количество поглощен[illegible] ного анизолом фтористого бор[illegible] оказалось равным 1760 *мл*.

Полученный в разных опыта[illegible] комплекс $A \cdot BF_3$ был окраше[illegible] в цвет от соломенно-желтого до вишнево-красного. На воздухе комплекс сильно дымит[illegible] при попадании на кожу вызывает жжение. Прибавление к комплексу капли спирто[illegible] вого раствора метилоранжа вызывает окрашивание, как в сильно кислой среде.

При стоянии комплекса иногда замечалось медленное осаждение очень небольшог[illegible] количества сильно преломляющих кристаллов в виде тонких чешуек или пленок[illegible] Природа их не выяснялась. Было замечено также, что после перегонки анизола, по[illegible] лученного как термическим разложением комплекса $A \cdot BF_3$, так и разложением с помо[illegible] щью аммиака, в колбе остается немного красновато-коричневого вещества, раствори[illegible] мого в ацетоне, вероятно, продукта частичного осмоления анизола. Это вещество на[illegible] ми также не исследовалось. Относительное количество его в анизоле было тем большим[illegible] чем больше проходило времени с момента приготовления комплекса.

Поглощение фтористого бора анизолом вызывает заметное увеличение объема последнего. В одном опыте из 6 *л* анизола после насыщения его фтористым бором образовалось примерно 7 *л* комплекса.

Выделение фтористого бора из комплекса $A \cdot BF_3$ изучалось путем нагревания комплекса в колбе с обратным холодильником и с помощью обработки аммиаком образцов жидкости, отобранных из колбы. Образцы, отобранные сразу после начала кипения, содержали заметные количества фтористого бора. Однако в образцах после 10-минутного кипячения было обнаружено лишь незначительное количество фтористого бора, а в отобранных после часового кипячения, $BF_3$ обнаружен не был. Как будет показано ниже, в соответствующим образом сконструированных печах можно добиться количественного разложения комплекса.

«Ступенчатый» опыт. Идея опыта заключается в следующем. Представим себе, что некоторое количество комплекса $A \cdot BF_3$ разделено пополам и фтористый бор, выделенный нацело из одной половины комплекса, приведен в контакт с другой его половиной. Если имеет место реакция (1) с константой равновесия $\alpha$, то изотопный состав газа и жидкого комплекса изменится так, что будет иметь место соотношение $(B^{10}/B^{11})_{ж} / (B^{10}/B^{11})_{г} = \alpha$.

---

* Вначале поглощение фтористого бора анизола идет быстро, затем замедляется. После появления дыма анизол способен поглотить еще некоторое, но очень небольшое, количество $BF_3$.

Обозначим $\alpha = 1 + \xi$, и пусть $|\xi| \leqslant 0{,}01$. Тогда с большой точностью ует справедливым равенство

$$(B^{10}/B^{11})_{ж}/(B^{10}/B^{11})_{г} = 1 + \xi/2.$$

лее удалим газ, а комплекс снова поделим пополам и приведем одну ловину его в контакт с фтористым бором, выделенным из другой полоны, и т. д. Повторив эту операцию $n$ раз, получим коэффициент разделе-я

$$(B^{10}/B^{11})_{п.\,к.}/(B^{10}/B^{11})_{и.\,к.} = s = (1 + \xi/2)^n \simeq 1 + \frac{n\xi}{2} \approx \alpha^{n/2},$$

е индекс п. к. означает полученный комплекс, а и. к. — исходный компкс.

Если $\alpha = 1{,}01$ (ожидался именно такой порядок для величины $\alpha$) и $n = 9$, $s = (1{,}01)^{4.5} = 1{,}045$. При достигнутой нами точности анализа (не менее 5% для одиночной серии из –20 отношений $B^{11}/B^{10}$) [5, 13], фект такой величины мы обязательно должны были обнаружить.

«Ступенчатый» опыт был осуществн в приборе, изображенном на рис. 1, вычетом части прибора, заключенной пунктирную рамку. В колбу и сосуд *8* ливался свежеприготовленный комлекс $A \cdot BF_3$, и колба осторожно нагрелась. Фтористый бор медленным поком проходил сквозь комплекс, нахоившийся в сосуде *8*, и поглощался свеим анизолом, находившимся в сосуде *9*. атем анизол из колбы удалялся, в нее омещалась часть (немного более полоны) комплекса из сосуда *8*, и процесс вторялся. По мере уменьшения колиества комплекса использовались во все меньшающихся размерах колба и соды *8* и *9*.

Схема операций, проведенных в ступенчатом» опыте, изображена на ис. 2. Здесь сплошным стрелками изоражено движение жидкости, пунктирыми — движение газа. Знаком △ изоражен сходный комплекс; знаками — порции комплекса, сквозь которые ропускался фтористый бор; знаками — порции комплекса, из которых выелялся фтористый бор; знаками ◎ — орции комплекса, выделенный из коорых газ предназначался для масспектрометрического анализа; знаками ]— порции анизола; поглощающие рошедший сквозь комплекс газ; значками ⊡ — порции, совмещающие обе последние ункции. Число около знаков указывает объем жидких порций. Значки, лежащие а одной вертикали, соответствуют порциям с одинаковым изотопным составом бора.

Рис. 2. Схема «ступенчатого» опыта

Выделение фтористого бора из образцов комплекса $A \cdot BF_3$, полученных в «ступенатом» опыте (а также и в опытах с противоточной установкой — см. ниже), и отбор ого газа в ампулы для последующего масс-спектрометрического изотопного анализа, роизводились в приборе, изображенном на рис. 3. Краны и шлифы прибора смазыались смазкой из церезина и авиационного масла [5, 6].

Прибор работал следующим образом: образец комплекса помещался в колбу и ильно кипятился при быстром токе воды сквозь охлаждаемый шлиф и холодильник. ыделившийся фтористый бор, пройдя ловушки *9*–*11*, замораживался в ампулах *12*, оторые затем откачивались и отпаивались. Изотопный состав газа из ампул опредеился на масс-спектрометре по описанной ранее методике [5, 13].

Фактически были проанализированы только образцы газа из порций содержащих наиболее разделенный продукт. Состав их соответствова $n/2=3,5$ и $n/2=4,5$. Эталоном служил фтористый бор, полученный п реакции (3).

Результаты анализов приведены в табл. 1

Таблица 1

**Результаты «ступенчатого» опыта**

| $n/2$ | $q$ измер. | $q$ средн. $\pm \Delta q$ средн. | $s \pm \Delta s$ | $\alpha \pm \Delta\alpha$ |
|---|---|---|---|---|
| $n/2=0$ («эталон») | 4,51<br>4,43<br>4,46 | $4,47 \pm 0,03$ | — | — |
| $n/2=3,5$ | 4,25<br>4,28<br>4,21<br>4,17<br>4,43<br>4,43 | $4,29 \pm 0,09$ | $1,042 \pm 0,029$ | $1,012 \pm 0,008$ |
| $n/2=4,5$ | 4,17<br>4,09<br>4,27<br>4,27<br>4,37<br>4,27 | $4,24 \pm 0,07$ | $1,056 \pm 0,024$ | $1,013 \pm 0,005$ |

Рассмотрение табл. 1 показывает, что реакция изотопного обмена (1 действительно имеет место и что константа равновесия этой реакции равна $1,013 \pm 0,005$, причем изотоп $B^{10}$ концентрируется в комплексе $A \cdot BF_3$ т. е. в жидкой фазе.

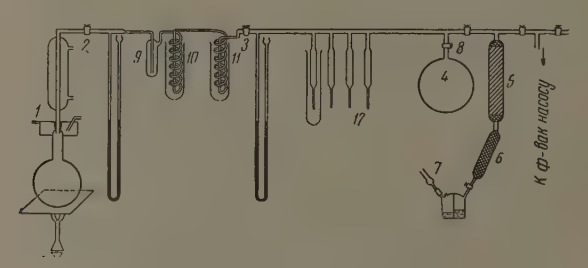



Рис. 3. Вакуумная установка для получения образцов фтористого бора

Установка для разделения изотопов бора в противотоке. Принципиальная схема установки изображена на рис. 4. Сплошными стрелками обозначено движение жидкости, пунктирными — движение газа. Комплекс $A \cdot BF_3$ из резервуара *1* течет вниз по колонне с насадкой *3* и разлагается частично в печи *4* и полностью — в печи *5*. Выделившийся фтористый бор поднимается в колонне *3* навстречу потоку комплекса и поглощается анизолом в резервуаре *2*. Отработанный анизол из печи *5* поступает в резервуар *6*.

Процесс был осуществлен в смонтированной целиком под специальной тягой стеклянной установке, изображенной на рис. 5.

Баки *1* и *2*, объемом по 15 *л*, обмотаны снаружи резиновым шлангом, сквозь ко-ый пропускается холодная вода. Баки имеют пришлифованные пробки с мешалкой гутным затвором. Пробки соединены с атмосферой через осушительную систему. озь воронки *3* и *4*, служащие для наполнения баков *1* и *2* анизолом, в анизол пускается фтористый бор из генератора (см. рис. 6) или из хней части колонны *5*.

Через шлифы *6* и *7* в баки введены сифоны, по которым плекс подается в колонну *5*. Чтобы цельность столба жид-ти не нарушалась, вследствие накопления газа в верхних ибах сифонов, от этих изгибов отведены вертикальные трубки асширениями, в которые с помощью резиновых груш *8* и *9* плекс может быть засосан до высокого уровня. Это обеспе-ает гладкую работу сифона.

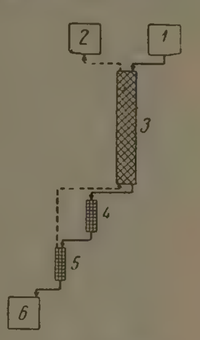


Рис. 4. Принципиальная схема установки

Пробка дозирующего крана *10* изображена на рис. 5 в пра- нижнем углу. От пробки обычного крана она отличается ., что по бокам отверстия в ней сделаны два надреза, более бокие около отверстия и сходящие на нет с удалением от о. Такой кран позволяет плавно регулировать скорость по-и жидкого комплекса в колонну.

Колонна *5* представляет вертикальную стеклянную трубку ной 205 *см* и внутренним диаметром 2,1 *см*. Она окружена клянной рубашкой, по которой может пропускаться вода из мостата *11*. В нижней части колонны сделана кольцевая на-ка, на которой лежит слой насадки высотой в 2 *см*, состоя-й из коротких кусочков тонкой стеклянной трубки. Осталь- часть колонны *5* заполнена насадкой типа Фенске. Диа-тр кольца насадки 2,5 *мм*, толщина кольца 0,7 *мм*. Поверхность 1 $см^3$ насадки тавляет 19,4 $см^2$, а поверхность всей насадки, заполняющей колонну, равна 8 $м^2$.

Жидкий комплекс поступает в колонну и выходит из нее сквозь две капельницы, позволяет удобно следить за скоростью потока жидкости.

Печи *12* и *13*, снабженные обратными холодильниками (для конденсации паров изола и охлаждения фтористого бора, выделяющегося из комплекса), представляют собой стеклянные трубки длиной 25 *см* и внутренним диаметром 2 *см*. Печи заполнены насадкой из кусочков стеклянной трубки и обогреваются снаружи нихромовой спиралью.

Между шариком *14* и печью *12*, между печами *12* и *13*, а также между печью *13* и приемником анизола *15* имеются коленообразные трубки *16*, *17* и *18*. В трубке *16* собирается обогащенный изотопом $B^{10}$ комплекс, образцы которого (для последующего масс-спектрометрического анализа) могут быть отобраны через кран *19*. Верхние изгибы трубок *17* и *18* находятся на высоте 7 *см* над дном печей *12* и *13*; в результате во время работы установки нижняя часть печей заполнена анизолом. Нагрев печей регулируется с помощью автотрансформаторов так, чтобы анизол в печах кипел не слишком бурно. В трубке *18*, кроме того, создается жидкостный затвор, который заставляет выделившийся в печах фтористый бор направляться в колонну. Так как давление в шарике *14* во время работы колонны не превосходило атмосферного более чем на 3—4 *мм* рт. ст., достаточна глубина колена трубки *18*, равная 10 *см*.

Рис. 5. Установка для противоточного разделения изотопов бора

Кран *20* позволяет отбирать образцы жидкости для проверки полноты разложения комплекса. Кран *13* зволяет выпускать воздух, вытесненный анизолом из приемника *15*. Устройство, единенное с баком *22* с помощью шлифа *23*, позволяет выкачивать анизол из ка *22*.

Краны *10*, *24*, *25*, *19*, *20* и *26* должны быть смазаны смазкой, которая не разру-ется фтористым бором, не растворяется в анизоле и не вымывается им из крана.

После ряда неудачных попыток мы остановились на смазке, приготовленной из 7 ве[с.] частей растворимого крахмала, 3,5 вес. частей маннита и 25 вес. частей глицери[на] [14]. Смесь при тщательном перемешивании и нагревании постепенно принимала с[tu]днеобразное состояние и после охлаждения приобретала вид густого вазелина. Кра[ны], смазаные такой смазкой, выдерживали комплекс $A \cdot BF_3$ в течение нескольких час[ов].

Генератор и система очистки фтористого бора, поступающего в бак *1* или *2* д[ля] получения комплекса, изображена на рис. 6.

Комплекс $A \cdot BF_3$ получался следующим образом: в баки *1* и *2* (рис. 5) наливал[ось] по 6 *л* анизола, в колбу (рис. 6) помещалась порция смеси $NH_4BF_4 + B_2O_3$. Под [ло]вушки *4*–*9* (рис. 6) подводились дьюары со смесью ацетон — сухой лед; в шлиф[ы], в холодильник *2* (рис. 6) в холодильники, связанные с печами *12* и *13* и в резинов[ый] шланг, обматывающий баки *1* и *2* (рис. 5), пропускался ток холодной воды. За[тем] слегка открывался кран *3*, олеум начинал поступать в колбу (рис. 6) и выделяющи[йся] фтористый бор, пройдя ловушки, поступал в ба[к] (рис. 5). При этом периодически включался мот[ор], вращавший мешалку в баке.

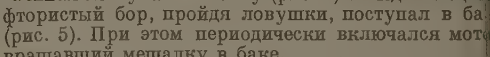


Рис. 6. Генератор фтористого бора

Было замечено, что реакция (3) начинается[,] идет примерно на 30% на холоду; в дальнейш[ем] необходимо нагревание.

Противоточная установка (рис. 5) работала с[ле]дующим образом. В начале работы все краны, [за] исключением крана *27*, закрыты. Затем открывает[ся] кран *28*, с помощью резиновой груши *9* в сиф[он] засасывается комплекс почти до крана, после че[го] кран закрывается. Далее открывается кран *25* и [с] помощью крана *10* устанавливается нужная ск[о]рость поступления комплекса в колонну. Ког[да] комплекс, смачивая насадку, достигает дна коло[н]ны, включается нагрев печей *12* и *13*. Комплекс [в] печах разлагается, и фтористый бор, пройдя хол[о]дильники, поступает в шарик *14*, поднимается н[а]встречу потоку комплекса вверх по колонне и через кран *29* и затвор *30* поступает в б[ак] *2*, где поглощается анизолом (при этом время от времени включается мотор, вращающ[ий] мешалку). После того как колено *18* заполнится жидкостью и последняя станет по[с]тупать в приемник *15*, открывается кран *31*. Во время работы периодически контр[о]лируется и поддерживается постоянной скорость поступления комплекса в колонн[у].

К тому моменту, когда сквозь печи *12* и *13* пройдет весь комплекс из бака *1*, аниз[ол] в баке *2* почти целиком превращается в комплекс, и после некоторого донасыщени[я] его фтористым бором из генератора и заливки анизола в бак *1* баки меняются ролям[и].

Когда колонна работает в стационарном режиме, жидкость, отбираемая из кра[на] *20*, практически не содержит фтористого бора.

Образцы комплекса для масс-спектрометрического изотопного анализа (2—3 *м[л]*) отбирались в склянки с притертой пробкой с помощью крана *19*. После отбора обра[з]цов комплекс в течение некоторого времени не поступает в печи. В результате фтори[с]тый бор перестает поступать в колонну, давление в ней падает, и во избежание зас[а]сывания анизола в колонну из бака *2* (через затвор *30* и кран *29*), необходимо пер[ед] отбором образца открывать кран *32*. Когда режим работы колонны восстанавливает[ся,] кран *32* снова закрывают.

Результаты работы противоточной устано[вк]и. С установкой, изображенной на рис. 5, всего было проведено 4 опыт[а:] два при скорости $v$ подачи комплекса в колонну, равной 2 *мл/мин* и д[ва] при $v = 1$ *мл/мин*. При масс-спектрометрическом анализе в качест[ве] эталонов (время $t = 0$) использовались образцы, отобранные из колонн[ы] до начала опытов.

Результаты опытов приведены в табл. 2. В этой таблице числа граф[ы] «номер образца по порядку» указывают последовательность отбора о[б]разцов из колонны. В графе «$t$» указано время, прошедшее от начала опы[та] до моменте отбора соответствующего образца. Графа «номер измерения [по] порядку» указывает порядок анализа образцов на масс-спектромет[ре]. Видно, что образцы анализировались не в том порядке, в каком они [от]бирались из колонны, и что порядок анализа в каждом опыте свой. Х[от]я это, несомненно, должно было несколько ухудшить форму полученн[ых] кривых (поскольку условия проведения анализов всегда несколько мен[я]ются во времени), но зато позволяло исключить всякую возможность об[ъ]яснения систематического изменения величины $q$ иными причинами, ч[...]

Таблица 2

| [illegible] | *t* час. | Номер измерения по порядку | *q* измер. ± Δ*q* измер. | γ | δ | *q* исправл. ± ± Δ*q* исправл. | ε | % $B^{10}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Результаты опыта 1 (*v* = 2 *мл/мин*)** | | | | | |
| [illegible] | 0 | 1 | 4,22±0,03 | 0,00 | 0,000 | 4,22±0,03 | — | 19,16 |
| [illegible] | 1 | 5 | 3,92±0,03 | 0,13 | 0,017 | 3,94±0,03 | 1,070 | 20,24 |
| [illegible] | 2 | 4 | 3,79±0,03 | 0,08 | 0,010 | 3,80±0,03 | 1,110 | 20,83 |
| [illegible] | 4,25 | 7 | 3,72±0,04 | 0,08 | 0,010 | 3,74±0,04 | 1,128 | 21,10 |
| | | 3 | 3,71±0,05 | 0,15 | 0,020 | 3,73±0,05 | 1,130 | 21,12 |
| [illegible] | 6,25 | 6 | 3,64±0,03 | —0,28 | —0,036 | 3,60±0,03 | 1,171 | 21,74 |
| [illegible] | 8,2 | 2 | 3,56±0,06 | —0,66 | —0,086 | 3,47±0,06 | 1,215 | 22,37 |
| | | 8 | 3,48±0,02 | —0,24 | —0,031 | 3,45±0,02 | 1,223 | 22,47 |
| | | | **Результаты опыта 2 (*v* = 2 *мл/мин*)** | | | | | |
| 1 | 0 | 1 | 4,27±0,02 | 0,00 | 0,000 | 4,27±0,02 | — | 18,98 |
| 2 | 1 | 8 | 3,80±0,05 | 0,03 | 0,004 | 3,80±0,05 | 1,123 | 20,83 |
| 3 | 2 | 7 | 3,77±0,04 | 0,22 | 0,029 | 3,80±0,04 | 1,123 | 20,96 |
| 4 | 4 | 6 | 3,55±0,04 | 0,05 | 0,007 | 3,56±0,04 | 1,199 | 21,93 |
| 5 | 6,65 | 5 | 3,50±0,03 | —0,01 | 0,000 | 3,50±0,03 | 1,220 | 22,22 |
| 6 | 9,75 | 4 | 3,51±0,01 | —0,01 | 0,000 | 3,51±0,01 | 1,216 | 22,17 |
| 7 | 12 | 3 | 3,52±0,04 | —0,07 | —0,009 | 3,51±0,04 | 1,216 | 22,17 |
| 8 | 27 | 2 | 3,59±0,03 | —0,68 | —0,090 | 3,50±0,03 | 1,220 | 22,22 |
| | | | **Результаты опыта 3 (*v* = 1 *мл/мин*)** | | | | | |
| 1 | 0 | 6 | 4,18±0,05 | 0,18 | 0,023 | 4,20±0,05 | — | 19,23 |
| 2 | 1 | 5 | 40,0±0,05 | 0,08 | 0,010 | 4,01±0,05 | 1,048 | 19,96 |
| 3 | 2 | 4 | 3,92±0,03 | 0,06 | 0,008 | 3,93±0,03 | 1,068 | 20,28 |
| 4 | 7 | 3 | 3,86±0,03 | 0,05 | 0,007 | 3,87±0,03 | 1,085 | 20,53 |
| 5 | 11 | 2 | 3,81±0,04 | 0,02 | 0,003 | 3,81±0,04 | 1,102 | 20,79 |
| 6 | 22 | 1 | 3,79±0,03 | 0,00 | 0,000 | 3,79±0,03 | 1,108 | 20,88 |
| | | | **Результаты опыта 4 (*v* = 1 *мл/мин*)** | | | | | |
| 1 | 0 | —* | 4,18±0,05 | 0,00 | 0,000 | 4,20±0,05 | — | 19,23 |
| 2 | 1 | 2 | 4,06±0,03 | 0,45 | 0,059 | 4,12±0,03 | 1,020 | 19,55 |
| 3 | 2 | 3 | 4,04±0,05 | —0,02 | —0,003 | 4,04±0,05 | 1,040 | 19,84 |
| 4 | 4 | 4 | 4,01±0,03 | —0,01 | 0,000 | 4,01±0,03 | 1,048 | 19,96 |
| | | 5 | 3,95±0,03 | —0,05 | —0,007 | 3,94±0,03 | 1,066 | 20,24 |
| 5 | 6,5 | 6 | 3,98±0,03 | 0,03 | 0,004 | 3,98±0,03 | 1,055 | 20,08 |
| 6 | 8 | 7 | 3,81±0,04 | —0,17 | —0,022 | 3,79±0,04 | 1,109 | 20,88 |
| 7 | 12 | 8 | 3,87±0,02 | 0,06 | 0,008 | 3,88±0,02 | 1,082 | 20,49 |
| 8 | 15,5 | 9 | 3,85±0,03 | —0,02 | —0,003 | 3,85±0,03 | 1,091 | 20,62 |
| 9 | 21,5 | 1 | 3,61±0,03 | 0,00 | 0,000 | 3,61±0,03 | 1,164 | 21,69 |
| | | 10 | 3,50±0,05 | —0,35 | —0,046 | 3,45±0,05 | 1,218 | 22,47 |

* В опыте 4 *q* «эталона» не было измерено Его значение взято из опыта 3.

зделением изотопов в колонне, например, изотопным эффектом десорбци при масс-спектрометрическом анализе фтористого бора [5, 13]. Введением в значение *q* поправок на наложение предыдущего образца последующий [5, 13] получены числа графы «*q* исправл.», которым присана та же ошибка, что и соответствующим значениям *q*. Оценим грубо у «поправку на наложение». Рассмотрим результаты опыта 2. Первым ализировался эталон, вторым — образец № 8, взятый в конце процесса зделения, и т. д. По смыслe очевидно, что наименьшее значение *q* достигто через 6,25 часа; последующие (по времени их отбора) образцы № 6, 1 8 обнаружили завышенное значение *q* не потому, что процесс разделе-

ния пошел в обратную сторону, а потому, что они измерялись вслед «эталоном».

То же имело место и в других опытах (см., например, дублика образца № 6 в опыте 1).

Будем грубо считать, что «поправка на наложение» $\delta$ пропорциона на разности $\gamma$ между величинами предыдущего и вслед за ним измер ного образца, т. е., что

$$\delta = q_{\text{исправл.}} - q_{\text{измер.}} = r\gamma = r\,(q_{\text{послед.}} - q_{\text{пред.}}).$$

В уравнении (4) $q_{\text{измер.}} = q_{\text{послед.}}$. Будем, далее, считать, что д образца № 8 (опыт 2) $q_{\text{исправл.}} = 3{,}50$; $q_{\text{измер.}} = q_{\text{послед.}} = 3{,}59$; $q_{\text{пред.}} = 4{,}27$: Следовательно, $\delta = -0{,}09$; $\gamma \approx -0{,}7$; $r = 0{,}13$. Считая уравнен

$$\delta = 0{,}13\,(q_{\text{послед.}} - q_{\text{пред.}}).$$

Справедливым для всех анализов при наших интервалах концент ций изотопа $B^{10}$ во фтористом боре, мы нашли значения $\delta$ и $q_{\text{исправл.}} = q_{\text{измер}} + \delta$ для всех образцов.

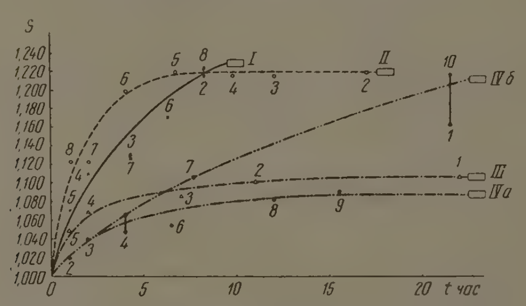



Рис. 7. Зависимость коэффициента разделения от времени работы установки. *I* — опыт.; *II* — опыт 2; *III* — опыт 3, *IVa* и *IVб* — опыт 4

В табл. 2 ошибка $\Delta q_{\text{измер.}}$ есть средняя арифметическая. Из значени $q_{\text{исправл.}}$ вычислены коэффициенты разделения $s$. Графически результа соответствующих опытов изображены на рис. 7. Рассмотрение этих р зультатов показывает следующее. Действительно имеет место разделен изотопов бора по реакции (1); изотоп $B^{10}$ концентрируется в жидк фазе.

Наибольший полученный нами коэффициент разделения изотопов б ра равен 1,223; это значит, что при $\alpha = 1{,}013$ наша колонна имеет 15 теоретических тарелок.

Кривая опыта 2 ($v = 2$ *мл/мин*) показывает, что равновесное разд ление достигается за 6—8 часов; в опыте 1 ($v = 2$ *мл/мин*) достигну такое же разделение, как и в опыте 2, но из хода кривой видно, что равн весное (оно же максимальное) разделение далеко не достигнуто. По-в димому, различие в характере кривых опытов 1 и 2 можно объяснить те что ряд образцов в опыте 1 показал уменьшенное разделение, вследств засасывания в колонну комплекса из бака 2. Опыты 3 и 4 ($v = 1$ *мл/ми*) в сравнении с опытом 2 показывают, что время достижения равновесно разделения с уменьшением $v$ увеличивается.

В опыте 3 равновесное разделение, сильно уменьшенное по сравнени с разделением в опытах 1 и 2, почти достигнуто за 22 часа. Точки опы 4 не ложатся на одну кривую; если исключить из рассмотрения те или ин точки, разультаты опыта 4 можно представить или кривой *IVa*, и кривой *IVб* (рис. 7).

Различие в характере кривых опытов 3 и 4 трудно объяснить. Возможно …едующее объяснение: в опыте 3 в насадке образовался «ход» газа (т. е. …ток газа, находящийся в малом контакте с жидкостью), что привело …меньшению разделения. К опыту 4 этот «ход» исчез, но ряд образцов …казал уменьшенное разделение из-за засасывания комплекса в колонну.

Опыт 3 ($v = 1$ *мл/мин*) в сравнении с опытами 1 и 2 показывет, что ве…чина $s_{\text{равновесн.}} - 1$ приблизительно пропорциональна $v$. Об этом же …ворит и опыт 4, если считать, что он представлен кривой *IVа*; если же …итать, что он представлен кривой *IVб*, то нужно сделать вывод о …абой зависимости величины $s_{\text{равновесн.}} - 1$ от $v$ и о том, что умень…ние $v$ сказывается, главным образом, на увеличении времени достиже…я равновесия.

Разброс точек в опытах можно объяснить некоторой нестабильностью …боты нашей установки.

Полученные данные указывают на пригодность предложенного нами …тода для разделения изотопов бора в промышленных масштабах.

Для разделения изотопов бора по нашему методу пригодны и некото…ые другие комплексные соединения фтористого бора (комплексы с β, … — дихлордиэтиловым эфиром, фенетолом и др.).

## ВЫВОДЫ

1. Доказано существование реакций изотопного обмена, пригодных …ля разделения изотопов бора в противотоке. Найдено, что однократный …эффициент разделения по реакции обмена фтористого бора с комплексом …тористого бора с анизолом равен 1,013.

2. Создана оригинальная установка для разделения изотопов бора …а основе реакции обмена фтористого бора с комплексом анизола и фто…истого бора и проверена ее работа.

3. Изучены некоторые свойства комплекса анизола с фтористым бором.

Московский государственный
университет им М. В. Ломоносова

Поступило
10. VII. 1956

## ЛИТЕРАТУРА

…. Nuclear Science Abstracts № 4, реф. 1745, 1950.
…. J. Koch, Bendt, Nielsen, Kgl. Danske videnskab Selskab, Math.—phys. Medd. 21, № 8, 28, 1944.
…. E. L. Jate, Proc. Roy. Soc., A168, 148, 1938.
…. W. W. Watson, J. O. Buchmaun a. F.K. Elder, Phys. Rev.,74,991,1948.
…. В. Д. Моисеев, Диссертация, Московский гос. университет, химический факультет, Москва, 1955.
…. Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев и Ю. А. Лебедев, Журн. физ. химии, 30, 2348, 1956.
…. B. A. Cooke, J. Hawes a. H. A. E. Mackenzie, Journ of the South African Chem. Inst. New. Ser. 7. 11, 1954.
…. M. Green, a. G. R. Martin, Trans. Farad Soc., 48, 416, 1952.
…. Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев и А. В. Макаров, Авторское свидетельство на изобретение № 14754 приоритетом от 16/VII 1954 г.
…. Межд. Конф. по мирному использованию атомной энергии. СССР. Научно-технич. выставка, 1955, стр. 30—34.
…. А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, М.—Л., 1949.
…. H. S. Booth a. D. R. Martin, Boron trifluoride and its derivatives, New — Jork, London 1949.
…. Г. М. Панченков и В. Д. Моисеев, Журн. физ. химии, 30, 1662, 1956.
…. М. А. Шполянский и А. С. Лихачев, Заводская лаборатория, 16,1500, 1950.

## A CHEMICAL METHOD FOR THE SEPARATION OF BORON ISOTOPES.

***G. M. Panchenkov, V. D. Moiseev*** **and** ***A. V. Makarov*** *(Moscow)*

Summary

A chemical exchange method has been proposed for separating boron isotopes, us borontrifluoride and a liquid complex compound of the boron trifluoride decomposing not high temperatures. As such a complex use was made of the system boron trifluor and anisole. A number of properties of this complex have been investigated. A no countercurrent arrangement was tested for separating boron isotopes based on chemical exchange between boron trifluoride and its anisole complex. The method v found to be applicable for the production on an industrial scale of large amounts of enriched boron up to the highest concentrations of the isotope.

# НТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ ВЕРДЫМИ ОКИСЛАМИ ЖЕЛЕЗА И ОКИСЛАМИ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА*

*Ю. Д. Козманов*

Известно [1], что в интервале температур 260—300° идет реакция меж- $FeO$ и $WO_3$ и продуктом этой реакции является вольфрамат железа $VO_4$. Аналогично для продукта реакции между $FeO$ и $MoO_3$ дается омула $FeMoO_4$. Были проделаны также опыты с целью выяснения воз- жности реакции между $Fe_2O_3$ и $WO_3$ ($MoO_3$). Эти опыты дали отрица- ьный результат.

Довольно широко распространен ферберит $FeWO_4$. Обычно он содер- т некоторое количество марганца. Легированный марганцем ферберит ывается вольфрамитом. Имеется непрерывный ряд минералов от фер- ита до гюбнерита $MnWO_4$ [2]. Очень редко встречаются минералы с омулами $FeO_3 \cdot WO_3 \cdot 6H_2O$ (ферритунгстит) и $Fe_2O_3 \cdot MoO_3 \cdot 7^1/_2H_2O$ (мо- дит) [3]. Безводных разновидностей этих минералов неизвестно.

Бреннер [4] установил, что при оксилении сплавов железа с молиб- ом (до 20% Mo) внутренний слой окалины состоит из $MoO_2$ и фазы $_x$ $Mo_y$)O, которую мы будем называть фазой Бреннера.

В настоящей работе произведено рентгенографическое исследование кций между твердыми окислами железа и окислами вольфрама и мо- дена, а также изучено поведение железо-вольфрамовых и железо- ибденовых окислов при высокой температуре в воздухе и вакууме.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методика исследования. Трехокись вольфрама $WO_3$ учалась путем окисления вольфрама в воздухе при 800°. $MoO_3$ приготовлялась ем окисления металлического молибдена в воздухе при 1000°. Вюстит $FeO$ получал- путем восстановления окалины железа в железных контейнерах. Использовался ке природный магнетит и синтетический гематит. Исходные продукты анализирова- ь рентгенографически.

Из растертых в агатовой ступке окислов приготовлялись смеси соответствующего ава (чаще всего в молярном отношении 1 : 1) Исходная смесь помещалась в же- ный контейнер, имеющий вид цилиндра (толщина стенок и дна 3 *мм*, высота 40 *мм*). тверстие контейнера забивалась цилиндрическая пробка, при этом помещенная в тейнер смесь плотно утрамбовывалась. После диффузионного отжига дно контей- вскрывалось, и продукты анализировались путем рентгенографического и час- ю химического анализа. Некоторая часть опытов (для сравнения) была проделана дными контейнерами.

Кроме диффузионного отжига в контейнерах производились отжиги без контей- ов. В этих случаях из смеси порошков спрессовывались таблетки или же порош- ая смесь без прессования помещалась в фарфоровую или кварцевую лодочку. От- производился в атмосфере воздуха или в вакууме ($\sim 10^{-2}$ *мм* рт. ст.) в условиях ерывной откачки.

Для изучения возможности образования двойных железо-вольфрамовых и железо- ибденовых окислов при окислении железа в условиях контакта с $MoO_3$ и $WO_3$ де- ись следующие опыты. Проволока из железа армко помещалась в фарфоровую ло- ку, наполненную $WO_3$, таким образом, что она покрывалась слоем трехокиси воль- ма. Окисление происходило при 900°.

При окислении в контакте с $MoO_3$ цилиндрический стальной образец помещался одочке, наполненной окисью молибдена и металлическим молибденом (для обеспе- ия непрерывного поступления $MoO_3$). Окисление производилось при температуре —1000° в узкой трубчатой печи с уменьшенной циркуляцией атмосферы.

---

* В проведении экспериментов принимали участие студентки Т. А. Угольникова . Субботина.

Реакция между FeO и $WO_3$. Было установлено, что проду том реакции между FeO и $WO_3$ (в вакууме, в железных и медных конте нерах) является $FeWO_4$. Это следует из сравнения рентгенограмм продук реакции с рентгенограммой ферберита [5]. При температуре диффузио ного отжига 300° и времени отжига в 8 час. обнаруживается только и менение цвета исходной смеси; первые линии ферберита на рентгенограм продукта реакции при 500° появляются после 5—6-часового отжиг При 900° реакция заканчивается за промежуток времени, меньший 10 ми Ферберит является продуктом реакции (в железном и медном контейнера и в том случае, если вместо вюстита брать магнетит или гематит. Фербер получается и при отжиге в вакууме смеси $Fe_2O_3$ ($Fe_3O_4$) и $WO_3$. При с ответствующем соотношении между компонентами исходной смеси н рентгенограмме продукта реакции в вакууме видны только линии фе берита.

Устойчивость ферберита при нагревании н воздухе. Было установлено, что если ферберит (природный или си тетический) прокаливать на воздухе, то, начиная приблизительно с 600 происходит окисление ферберита.

На рентгенограмме продукта окисления ферберита, кроме самых ин тенсивных линий $WO_3$, присутствуют линии новой фазы, рентгенограмм которой несколько напоминает рентгенограмму ферберита (табл. 1

Таблица 1

**Межплоскостные расстояния и относительная интенсивность линий на рентгенограмме $Fe_2WO_6$**

| d, Å | I | d, Å | I | d, Å | I |
|---|---|---|---|---|---|
| 4,31 | Слаб. (разм.) | 1,720 | Средн. | 1,206 | Слаб. |
| 3,54 | Средн. | 1,675 | Сильн. | 1,177 | Оч. слаб. |
| 2,88 | Оч. сильн. | 1,668 | Сильн. | 1,158 | Слаб. |
| 2,80 | Слаб. | 1,497 | Средн. | 1,142 | Оч. слаб. |
| 2,48 | Слаб. | 1,437 | Оч. слаб. | 1,098 | Слаб. |
| 2,42 | Слаб. | 1,410 | Сильн. | 1,087 | Слаб. |
| 2,28 | Оч. слаб. | 1,337 | Слаб. | 1,070 | Оч. слаб. |
| 2,14 | Оч. слаб. | 1,264 | Слаб. | 1,064 | Средн. |
| 1,766 | Слаб. | 1,237 | Оч. слаб. | | |

Химический анализ этой фазы показывает, что ее можно описать формуло $Fe_2WO_6$ (или $FeO_3 \cdot WO_3$). Это позволяет предположить, что окислени ферберита происходит по схеме.

$$4FeWO_4 + O_2 = 2Fe_2WO_6 + 2WO_3.$$

Если вместо ферберита брать вольфрамит, т. е. легированный марга цем ферберит, то реакция окисления не происходит даже в том случа если вольфрамит отжигать в течение 8 час. при 900°, тогда как для окисл ния синтетического ферберита при этих условиях надо несколько мину Если продукт прокаливания ферберита на воздухе прокаливать при 800- 900° в вакууме, то на рентгенограмме продукта реакции видны тольк линии ферберита, т. е. реакция идет в обратном порядке, с образовани кислорода в момент выделения

$$Fe_2WO_6 + WO_3 = 2FeWO_4 + O.$$

Реакция между $Fe_2O_3$ и $WO_3$. Фаза $Fe_2WO_6$ получается при реакции между $Fe_2O_3$ ($Fe_3O_4$, FeO) и $WO_3$ на воздухе, начиная при лизительно с 600° (при выдержке в несколько часов). Опыты по окислени сплава железа с вольфрамом (60% W) показали, что верхний слой ок лины при окислении в воздухе (950°, 7 час.) состоит из фазы $Fe_2WO$ Фаза $Fe_2WO_6$ наблюдалась нами при окислении железной проволо

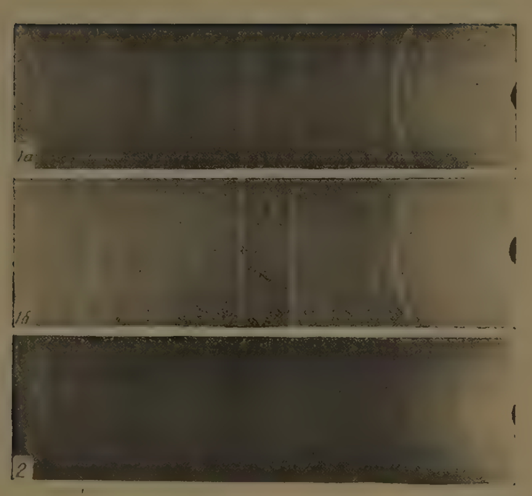



Рис. 1. *а* — рентгенограмма $FeWO_4$, *б* — рентгенограмма $Fe_2WO_6$

Рис. 2. Рентгенограмма продукта реакции между FeO и $MoO_3$ (600°, 38 час.)

порошке окиси вольфрама. Окалина на железе в этом случае имеет едующий состав. Наружный слой состоит из $Fe_2WO_6$. Далее следует ой, состоящий из смеси $Fe_3O_4$ и $FeWO_4$, и, наконец, слои FeO.

Реакция между FeO и $MoO_3$. Оказалось, что, начиная приблизительно с 400°, между FeO и $MoO_3$ идет реакция, продуктом которой является фаза Бреннера и $MoO_2$ (или, может быть, двойной железо-молибденовый окисел со структурой $MoO_2$). Относительное содержание $MoO_2$, обнаруживаемое рентгенографически, тем меньше, чем выше температура диффузионного отжига и чем больше его продолжительность. Присутствие $MoO_2$ в продукте реакции обнаруживалось даже в том случае, когда продолжительность диффузионного отжига при 600° достигала 38 час.

Поскольку мы не могли получить вполне однофазного продукта реакции, состоящего из фазы Бреннера, мы использовали следующий способ установления химического состава этой фазы. Были синтезированы молибдаты никеля и кобальта. Для молибдата никеля в работе Бреннера [4] приведены межплоскостные расстояния и относительная интенсивность линий на дебаевской рентгенограмме. Сравнивая ретгенограммы молибдатов никеля, кобальта и фазы Бреннера, мы пришли к выводу, что фаза Бреннера — это молибдат железа $FeMoO_4$. Поскольку у Бреннера приведены межплоскостные расстояния лишь для нескольких линий $FeMoO_4$ и не указана интенсивность линий, мы приводим соответствующие данные для рентгенограммы $FeMoO_4$ (табл. 2). Для сравнения приведены данные по $NiMoO_4$ и $CoMoO_4$.

Таблица 2

**Межплоскостные расстояния и относительная интенсивность линий на рентгенограммах $FeMoO_4$, $CoMoO_4$ и $NiMoO_4$ ***

| $FeMoO_4$ | $CoMoO_4$ | $NiMoO_4$ | I | $FeMoO_4$ | $CoMoO_4$ | $NiWoO_4$ | I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6,58 | 6,50 | 6,43 | Средн. | 2,11 | 2,09 | 2,06 | Сильн. |
| 6,27 | 6,18 | 6,11 | Сильн. | 1,910 | 1,900 | 1,890 | Слаб. |
| 4,75 | 4,65 | 4,59 | Слаб. | 1,870 | 1,865 | 1,830 | Слаб. |
| 3,75 | 3,74 | 3,72 | Слаб. | 1,830 | 1,820 | 1,800 | Слаб. |
| 3,53 | 3,52 | 3,50 | Сильн. | 1,788 | 1,771 | 1,761 | Слаб. |
| 3,15 | 3,14 | 3,08 | Оч. сильн. | 1,740 | 1,734 | 1,716 | Средн. |
| 2,79 | 2,75 | 2,74 | Сильн. | 1,671 | 1,665 | 1,650 | Слаб. |
| 2,36 | 2,34 | 2,32 | Средн. | 1,612 | 1,601 | 1,598 | Средн. |
| 2,32 | 2,30 | 2,27 | Средн. | 1,516 | 1,507 | 1,498 | Средн. |
| 2,23 | 2,22 | 2,19 | Средн. | | | | |

* Указаны только наиболее интенсивные линии.

Таблица 3

**Межплоскостные расстояния и относительная интенсивность на рентгенограмме Y-фазы ***

| d, Å | I | d, Å | I | d, Å | I |
|---|---|---|---|---|---|
| 5,86 | Оч. слаб. | 2,38 | Слаб. | 1,364 | Оч. слаб. |
| 4,39 | Средн. | 2,16 | Слаб. | 1,361 | Оч. слаб. |
| 4,06 | Средн. | 1,871 | Слаб. | 1,334 | Оч. слаб. |
| 3,91 | Оч. сильн. | 1,557 | Слаб. | 1,283 | Оч. слаб. |
| 3,55 | Средн. | 1,521 | Оч. слаб. | 1,258 | Оч. слаб. |
| 3,34 | Оч. слаб. | 1,500 | Оч. слаб. | 1,212 | Оч. слаб. |
| 2,89 | Слаб. | 1,409 | Средн. | 1,182 | Оч. слаб. |
| 2,84 | Слаб. | 1,395 | Оч. слаб. | | |

* Приведены наиболее характерные линии.

Реакция между $Fe_2O_3$ ($Fe_3O_4$) и $MoO_3$. Если прокалива смесь $Fe_2O_3$ ($Fe_3O_4$) и $MoO_3$ в воздухе, то при выдержке в несколько час при 700° заметно изменение цвета исходной смеси, а на рентгенограмм появляются линии новой фазы. Эту фазу мы назвали $Y$-фазой. Форм лу этой фазы установить не удалось. $Y$-Фаза обнаруживается наря с $Fe_2O_3$ и $MoO_3$ в продукте прокаливания на воздухе молибдата желез Она обнаружена нами в окалине сплава железа с молибденом (54% М а также в окалине железа при окислении в парах $MoO_3$. Межплоскостн расстояния и интенсивность линий $Y$-фазы приведены в табл. 3.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные опыты показывают, что в результате реакции межд твердыми окислами железа и вольфрама возможно образование дву двойных окислов вольфрама: $FeWO_4$ и $Fe_2WO_6$. Второй из этих окисло $Fe_2WO_6$ при 800—900° имеет высокое давление диссоциации, чем объя няется обратимость реакции окисления ферберита при замене воздушно атмосферы на вакуум. Этим обстоятельством объясняется и образовани ферберита из смеси гематита (магнетита) и $WO_3$ при диффузионном отжиг в вакууме. В этом случае реакция идет по схеме

$$Fe_2O + 2WO_3 = 2FeWO_4 + O$$

или

$$Fe_3O_3 + 3WO_3 = 3FeWO_4 + O.$$

Высокое давление диссоциации $Fe_2WO_6$ и тот факт, что эта фаза обра зуется при окислении железа в контакте с $WO_3$, как нам кажется, позво ляет объяснить ускоряющее действие трехокиси вольфрама на процес окисления железа [6]. Известно, что ускоряющее действие некоторы окислов на процесс окисления металлов и сплавов может быть объяснен или возможностью образования легкоплавких эвтектик или высоким дав лением диссоциации этих окислов. Трехокись вольфрама имеет высоку температуру плавления (свыше 1400°) и до 1400° заметно не диссоциирует Приведенные выше опыты позволяют, как нам кажется, объяснить уско ряющее действие окиси вольфрама образованием фазы $Fe_2WO_6$. Фаз $Fe_2WO_6$, присутствующая в наружном слое окалины, является своеоб разным катализатором, поставляющим атомарный кислород для окислени и уменьшающим тем самым энергию активации процесса окисления железа

Проведенные опыты показывают, что при реакции между твердым окислами железа и окислами молибдена возможно образование следую щих фаз: $FeMoO_4$, $MoO_2$ и $Y$-фазы. По своему составу $Y$-фаза является, по видимому, двойным железо-молибденовым окислом, аналогичным $Fe_2WO_6$ но мы не могли установить формулу этой фазы. Присутствие $MoO_2$ (ил железо-молибденового окисла со структурой $MoO_2$) можно объяснит предположением, что эта фаза является промежуточным продуктом В пользу этого предположения говорит и то, что относительное количе ство этой фазы уменьшается с повышением температуры и увеличением продолжительности отжига.

Интересным является факт обнаружения $Y$-фазы в окалине желез при окислении в контакте с $MoO_3$. Ранее было показано, что при окислени железа в этих условиях наблюдается ускорение процесса окисления. Эт объясняется высокой степенью диссоциации $MoO_3$. Наши опыты показы вают, что окисление железа в этих условиях сопровождается изменение фазового состава окалины — появлением в верхнем слое окалины желез $Y$-фазы. Таким образом, действие $MoO_3$ сводится не только к действи кислорода в момент выделения, но и к изменению фазового состава окалин на железе.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при реакции между твердыми окислами железа и льфрама возможно образование двойных железо-вольфрамовых окислов $WO_4$ и $Fe_2WO_6$.
2. Сделано предположение, что наблюдавшееся ранее ускорение процесса окисления железа при наличии контакта с $WO_3$ связано с образованием в наружном слое окалины железа фазы $Fe_2WO_6$.
3. Установлено, что при реакции между окислами железа и молибна возможно образование железо-молибденовых окислов $Fe_2MoO_4$ и фазы.
4. Y-Фаза наблюдена также при окислении железа в контакте с $MoO_3$ в окалине сплава железа с молибденом (54% Mo).

Уральский гос. университет
Свердловск

Поступила
6.VI.1956

## ЛИТЕРАТУРА

G. Tammanu. F. Westerhold, Zs. anorg. u. allg. Chem., 49, 21—45, 1926.
. А. Г. Бетехтин, Минералогия, Госгеолиздат, М., 595, 1950.
. С. С. Смирнов, Зона окисления рудных месторождений, Изд.-во АН СССР, М., 1955.
. S. S. Brenner, Journ. Electrochem. Soc., 102, 7, 1955.
. А. К. Болдырев, В. И. Михеев, В. Н. Дубинина и Г. А. Ковалев, Рентгенометрический определитель минералов, ч. 1, Записки Лен. горн. инст., 11, вып. 2, 1938.
. W. C. Leslie a. M. C. Fontana, Trans. Amer. Soc. Metals, 41, 1213, 1949.

---

## N X-RAY STUDY OF THE REACTION BETWEEN SOLID IRON OXIDES AND THE OXIDES OF TUNGESTEN AND MOLYBDENUM.

***Yu. D. Kozmanov** (Sverdlovsk)*

### Summary

It was establishel that in the reaction between solid iron and tungsten oxides binary on-tungsten oxides $FeWO_4$ and $Fe_2WO_6$ may be formed. It was suggested that the preiously observed acceleration of iron oxidation on contact with $WO_3$ was connected with e formation of the phase $Fe_2WO_6$ in the exterior layer of the ironscale. In the reaction beween iron and molybdenum oxides it was found that iron-molibdenum oxides $FeMoO_4$ nd the Y-phase may be formed. The Y-phase was also observed on oxidation of on in contact with $MoO_3$ and in the scale of an iron-molibdenum alloy (54% Mo).

---

1957 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXXI, вып.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИ $TiO_2$ УГЛЕРОДОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. II

*В. С. Куцев и Б. Ф. Ормонт*

По исследованию равновесий реакций образования карбидов восста новлением соответствующих окислов углеродом имеется ограниченно число работ [1—7]. Основным их недостатком является необоснованно написание уравнений реакций. Состав фаз и фазы, представленные в урав нениях, как участвующие в равновесии, либо не подтверждались совсе методами химического и рентгеновского анализа, либо мало проверя лись [1—7].

Так, Брантли и Бэкман [6] при исследовании равновесия относили свои данны к фиктивному уравнению

$$TiO_2 + 3C = TiC + 2CO; \qquad (1$$

Г. А. Меерсон и Я. М. Липкес показали [8—10], что это уравнение ошибочно и карби титана имеет переменный состав, а не стехиометрический, включая в свою кристалли ческую решетку не только углерод, но и кислород.

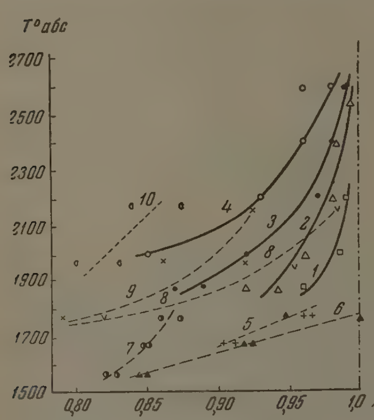



Рис. 1. Зависимость содержания углерода от температуры и давления. *1* — *P* = 20 *мм*; *2* — *P*=50 *мм*; *3*— *P*= 200 *мм*; *4*—*P* = 750 *мм* рт. ст. (наши данные); *5* — *P* = 1 *мм*; *6* — P = 10 *мм*; *7* — *P*=100 *мм* рт. ст. (данные [7]); *8* — *P* =10 *мм*; *9*—*P* =100 *мм*; 10 — *P* = 300 *мм* рт. ст. (данные [12])

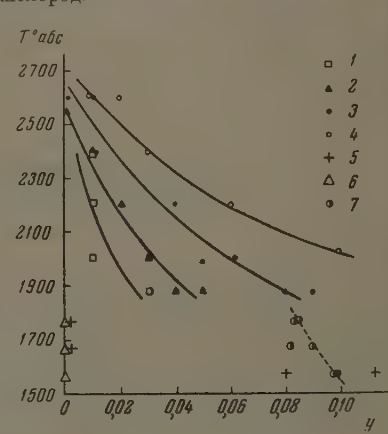



Рис. 2. Зависимость содержания кислорода от температуры и давления. *1*—*P*= =20 *мм*; *2*— *P*=50 *мм*; *3*— *P*=200 *мм*; *4* — *P* = 750 *мм* рт. ст. (наши данные); *5* — *P* =1 *мм*; *6* — *P* = 10 *мм*; *7* — *P* = 100 *мм* рт. ст. (данные [7])

Я. С. Уманский и С. С. Хидекель доказали это также исследованием интенси ностей линий на рентгенограммах [11]. Г. А. Меерсон и О. Е. Крейн [7], а в более ра них исследованиях Г. А. Меерсон и Я. М. Липкес [12] изучали равновесие в систем Ti—C—O. Равновесные содержания Ti, C и O из [7] и [12] пересчитаны нами на фор мулы $TiC_xO_y$ и нанесены на рис. 1 и 2 в виде зависимости $x$ и $y$ от $T$ и $P$* (пунктирны кривые). Как видно из рисунков, данные [7] не согласуются с результатами [12]. Эт

* Точки $P = 1$, $T = 1573°$ K, $x = 0{,}71$ не попадает в рассматриваемый на рис. интервал составов $x$ = от 0,75 до 1,0.

ые охватывают область температур от 1573 до 2173° К для зависимости $x$ от $T$ и область температур от 1573 до 1773° К для зависимости $y$ от $T$ и $P$.

Результаты работы [12] (кривые *8*, *9* и *10*, рис. 1), к сожалению, не имеют данных одержанию кислорода; опыты проводились в печи Таммана без достаточной прои достижения состояния термодинамического равновесия. Для давлений 10 и мм рт. ст. ход кривых *6* и *7* (рис. 1), по данным [7], не совпадает на 200—300° с м кривых по данным [12].

Кривые *5*, *6* и *7* (рис. 1), построенные по данным [7], лежат незакономерно. Помому, кривая $P = 1$ должна лежать ниже кривой $P = 10$ *мм* рт. ст.

В работе [7] данные по содержанию кислорода имеются; точки закономерно лежат $P = 100$ *мм* рт. ст. Для давлений же $P = 1$ и $P = 10$ *мм* рт. ст. точки разброи, а в основном ложатся на ось ординат (рис. 2).

В первой части работы [13] нами было показано, что восстановление $TiO_2$ углером при 1650—1800° К и давлении СО 100—800 *мм* рт. ст. идет через окисел состава $_{1,7}$*» с образованием оксикарбида титана $TiC_xO_y$, где $x \sim 0,6-0,75$, $y \sim 0,1-0,4$. При 2000° К восстановление идет через окисел «$Ti_2O_3$». Окислы «$TiO_{1,7}$» и «$Ti_2O_3$» ловиях исследования не являлись устойчивыми и полностью восстанавливались в $O_y$ при избытке углерода.

В равновесии находятся фазы $TiC_xO_y$—С—СО. Это равновесие не является моноантным: при постоянной температуре имеются различные равновесные упругости и соответствующие им равновесные составы $TiC_xO_y$.

Вероятно, существование области более низких температур и высоких давлений, «$Ti_2O_3$» или «$TiO_{1,7}$» будут находиться в равновесии с оксикарбидом, С и СО. Равесие в этом случае сосуществования окисла будет моновариантным, как в случае едования равновесия в системе $ZrO_2$—С в области 1700—2000° К и давлений —1000 *мм* рт. ст. [1,14]. Здесь следует указать, что в литературе да это не учитывается и сравниваются результаты работ, проведенных в разных овиях [15]. В работе [1] исследуются условия равновесного сосуществования фаз в еме $ZrO_2$—С в интервале температур 1800—2015° К и давлений 0,522—2,32 *атм*. В работе [15] приводятся данные для совершенно другой области давлений —0,3 *мм* рт. ст. и 1000—1900° К, причем в условиях, когда равновесие достигнуто ыло. В то же время в [15] делается неоправданный, на наш взгляд, вывод о неправности принятого в [1] фазового состава.

В данном исследовании нами устанавливалась зависимость $x$ и $y$ $T$ и $P$ в интервале температур 1880—2600° К.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными материалами служила двуокись титана с содержанием $TiO_2$ не менее % и графит (100% С). При комнатной температуре двуокись титана по рентгеновданным представляла смесь рутила и анатаза. Для проведения реакции смесь окиси титана и графита, измельченных 320 меш, прессовалась при давлении *кг/см²* в штабики весом $\sim 5$ *г*.

Определение периодов решетки карбипроводилось на $K_\beta$-излучении железа, камерах диаметром 86 и 114 *мм*. Между нкой и образцом помещалась алюминиефольга толщиной 0,1 *мм* во избежание ии от вторичного излучения. Химичей анализ производился на содержание на, углерода общего и свободного [13]; лород определялся по разности. Нелько препаратов было проконтролиро- на содержание кислорода**.

Таблица 1

| № препаратов | % кислорода по разности | % кислорода методом вакуумной плавки |
|---|---|---|
| 166 | 0,8 | 0,642 |
| 165 | 0,3 | 0,472 |
| 152 | 1,3 | 1,05 |
| 153 | 1,2 | 1,07 |
| 175 | 0,2 | 0,496 |

Результаты анализа сравниваются в табл. 1 с данными, вычисленными разности. Анализы расходятся в пределах точности химического анали- 0,2—0,3%).

Кроме этого, нами была проведена экспериментально проверка возможности еделения кислорода на ионизационном рентгеновском спектрометре УРС-50 и по ду, описанному Я. С. Уманским и С. С. Хидекелем. В работе [11] по отношению

* Формулы окислов мы ставим в кавычки, так как они, по-видимому, не должны ь постоянного состава и являются фазами переменного состава.

** Анализ проводился в лаборатории Ю. А. Клячко в ЦНИИЧЕРМЕТе Е. М. Чиовой, которой авторы, пользуясь случаем, выражают благодарность.

интенсивности линий с четными и нечетными индексами на одной и той же деб грамме и известному содержанию связанного углерода (по данным химического ана находилось содержание кислорода; интенсивности линий определялись в [11] ми фотометрированием с точностью 3—4%. Это отвечало точности в определении ки рода 0,7% (по отношению к весу карбида). В связи с тем, что точность регистр интенсивностей на УРС-50 и не превышает 6—10%, нам не удалось достигнуть ности 0,7% в определении кислорода.

Часть препаратов оксикарбида подвергалась контрольным анализам на соде ние азота: растворением в смеси хромовой и серной кислот с последующей отго $NH_3$ при избытке NaOH по окраске реактива Несслера по сравнению с эталоном; лориметрически установлено содержание азота менее 0,1%.

Равновесие исследовалось манометрическим методом, который был нами усовер ствован [16]*. Равновесие изучалось в интервале 1880—2600° K и давлениях 20—75 рт.ст. Устанавливалась постоянная температура и постоянное давление окиси углер что достигалось откачкой CO насосом, пока давление более не повышалось в теч 1—2 часа.

Чтобы проверить, является ли давление CO равновесным, мы давление неско увеличивали (на 25—30 *мм*), после этого наблюдался спад давления в течение 15- мин., а затем давление понижали (на 25—30 *мм*)— наблюдался подъем давления ( деление CO). Чисто динамический метод [1] или чисто статический метод [7] да худшие воспроизводимости равновесных составов и требовали гораздо больше врем

Результаты исследования. В табл. 2 приводятся рав весные составы полученных оксикарбидов при температурах от 1880

Таблица

| $T$° K | $P$ *мм* рт. ст. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20 | 50 | 200 | 750 |
| 2600 | | № 164<br>$TiC_{0,99}O_{0,00}$<br>$a = 4,317_5$kX | № 197<br>$TiC_{0,99}O_{0,00}$<br>$a = 4,317_5$kX | № 191<br>$TiC_{0,98}O_{0,01}$ |
| | | | № 161<br>$TiC_{0,99}O_{0,01}$<br>$a = 4,316$kX | № 167<br>$TiC_{0,98}O_{0,02}$<br>$a = 4,317$kX |
| 2400 | № 192<br>$TiC_{0,97}O_{0,01}$<br>$a = 4,318$kX | № 162<br>$TiC_{0,97}O_{0,01}$<br>$a = 4,317$kX | № 165<br>$TiC_{0,98}O_{0,01}$<br>$a = 4,316$kX | № 166<br>$TiC_{0,96}O_{0,03}$<br>$a = 1,317$kX |
| 2200 | № 187<br>$TiC_{0,99}O_{0,01}$<br>$a = 4,315$kX | № 157<br>$TiC_{0,97}O_{0,02}$<br>$a = 4,318$kX | № 185<br>$TiC_{0,97}O_{0,04}$<br>$a = 4,317$kX | № 155<br>$TiC_{0,94}O_{0,06}$<br>$a = 4,312$kX |
| 2000 | № 204<br>$TiC_{0,98}O_{0,01}$<br>$a = 4,318$kX | № 158<br>$TiC_{0,96}O_{0,03}$<br>$a = 4,316_3$kX | № 153<br>$TiC_{0,94}O_{0,05}$<br>$a — 4,315_7$kX | № 151<br>$TiC_{0,85}O_{0,10}$<br>$a = 4,313_3$kX |
| 1880 | № 188<br>$TiC_{0,96}O_{0,03}$<br>$a = 4,317_5$kX | № 179<br>$TiC_{0,92}O_{0,05}$<br>$a = 4,315_3$kX | № 142<br>$TiC_{0,87}O_{0,08}$<br>$a = 4,315_5$kX | |
| | | № 183<br>$TiC_{0,94}O_{0,04}$<br>$a = 4,313$kX | № 141<br>$TiC_{0,89}O_{0,09}$ | |

* Имеется ряд сообщений Г. А. Меерсона и сотрудников по использованию ма метрического метода для исследования механизма восстановления окислов углерод [15, 17] построением кривых давление CO — время при равномерно повышающей температуре, что является целесообразным, если проводить рентгеновский ана твердых фаз. Значения давлений и температур в этом методе не являются равновес ми и не могут быть использованы для вычислений по уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ч в работе [15, 17] и не делалось. Однако в [18] такие вычисления приводятся, ч нельзя считать правильным.

)°K и давлениях от 20 до 750 *мм* рт. ст. Там же даны периоды решетки kX. Точность в определении индексов в формулах $TiC_xO_y$ оценена в ,01 для $x$ и $\pm 0,01$ для $y$; точность в определении периода решетки ,001 kX. Как видно из таблицы, в основном $x+y = 0,98 \pm 0,02$. В резуль- изменений давления окиси углерода и температуры реакции проис- дит замена углерода на кислород или кислорода на углерод. Наиболь- изменения состава и периода решетки происходят по диагоналям бл. 2) слева — направо.

Данные табл. 2 нанесены на рис. 1 и 2 в виде зависимости содержания ерода и кислорода от температуры и давления; там же приведены пере- танные нами на формулы $TiC_xO_y$ и нанесенные для сравнения резуль- ы работ [7] и [12]. Ход наших кривых (сплошные линии) показывает, с повышением температуры происходит замещение кислорода угле- дом, что соответствует эндотермическому процессу

$$O_{раствор} + C_{графит} \rightleftarrows C_{раствор} + CO - \Delta Q.$$

повышением температуры кривые равных давлений приближаются к $T$ (рис. 2), прямой $x = 1$ и также друг к другу.

Каждый определенный состав $TiC_xO_y$ можно получить при разных дав- ниях, определив по графику температуру, соответствующую данным $y$ и выбранному давлению.

Например, состав $TiC_{0,99}O_{0,01}$ (0,3% кислорода и 19,7% углерода) жно получить при $P=50$ *мм* и $T=2320°$ или $P=200$ *мм* и $T=2550°$ и $P=750$ *мм* рт. ст. и $T=2600°$ K и т. д. Влияние давления на состав азывается при высоких температурах в гораздо меньшей мере, чем при ле низких температурах. Из хода кривых работы [7] (*5*, *6* и *7* рис. 1) и нных работы [12] (*8*,*9*,*10*, рис. 1) следуют совершенно обратные выводы, к как кривые [7] сходятся с понижением температуры так же, как и ивые [12], т. е. чем выше температура, тем больше сказывается на соста- разница в давлениях.

Несмотря на то что кислород определялся нами по разности, а угле- д прямым путем, воспроизводимость точек для зависимости содержания слорода от $T$ и $P$ соблюдается лучше, чем для зависимости содержания занного углерода от $T$ и $P$. Это объясняется тем, что парциальные моль- е теплота и свободная энергия реакции присоединения (растворения) ки- рода в решетке оксикарбида отвечают величинам, в несколько раз боль- м, чем для углерода, при данном $T$ и $P$. Свободная энергия образования сикарбида в большей степени зависит от содержания кислорода, несмотря его сравнительно небольшое количество по сравнению с углеродом. риод решетки во всем интервале изменения составов от $TiC_{0,85}\ O_{0,10}$ $TiC_{0,99}\ O_{0,00}$ меняется всего на 0,004 kX, при изменении $x$ от 0,85 до 9. Для относительно бескислородного карбида при изменении $x$ на 0,1 менение периода решетки в 2 — 3 раза больше (по данным [11,19]). едует отметить, что при введении кислорода в незанятые углеродом ы происходит расширение решетки: период решетки $a$ для $TiC_x$ меньше, для $TiC_xO_y$. При введении кислорода вместо углерода происходит атие решетки: $a$ для $TiC_{x+y}$ больше, чем для $TiC_xO_y$.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано равновесие в системе $TiC_xO_y$—C—CO в интервалах пператур от 1880 до 2600°K и давлений от 20 до 750 *мм* рт. ст Установлена висимость $x$ и $y$ от $T$ и $P$: повышение температуры или понижение давле- сдвигает равновесие в сторону замещения кислорода углеродом. Чем пе температура, тем меньше влияние давления на состав. Карбид прак- ески стехиометрического состава TiC может быть получен при $P=750$ *мм* ст. при температуре около 2700°K.

2. Исследованы периоды идентичности оксикарбидов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
7.VII.1956

## ЛИТЕРАТУРА


1. C. H. Prescott, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2534, 1926
2. O. Heusler, Zs. f. anorg. u. allg. Chem., 154, 353, 1926.
3. R. Lorenz, J. Woolcock, Zs. f. anorg. u. allg. chem., 176, 289, 1926.
4. C. H. Prescott, W. B. Hincke, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 2744, 19 49, 2753, 1927.
5. R. Brunner, Zs. Electrochem., 38, 55, 1932.
6. L. R. Brantley, A. O. Beckman, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 3966, 1
7. Г. А. Меерсон и О. Е. Крейн, Журн. прикл. химии, 25, 134, 1952.
8. Г. А. Меерсон, Редкие металлы, № 4, 1935.
9. Г. А. Меерсон и Я. М. Липкес, Журн. прикл. химии, 22, 1579, 193
10. Г. А. Меерсон и Я. М. Липкес, Журн. прикл. химии, 24, 291, 1941
11. Я. С. Уманский и С. С. Хидекель, Журн. физ. химии, 983, 1941.
12. Г. А. Меерсон и Я. М. Липкес, 28, 251, 1945.
13. В. С. Куцев и Б. Ф. Ормонт, Журн. физ. химии, 29, 597, 1955.
14. В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт и В. А. Эпельбаум, ДАН, 104, 567, 1
15. Г. А. Меерсон и Г. В. Самсонов, Журн. прикл. химии, 25, 744, 1
16. В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт и В. А. Эпельбаум, Журн. физ. хим 29, 630, 1955.
17. Г. А. Меерсон и Я. М. Липкес, Журн. прикл. химии, 28, 24, 1945.
18. Г. В. Самсонов, Журн. прикл. химии, 28, 1018, 1955.
19. А. Е. Ковальский и Т. Г. Макаренко, Журн. теор. физики, 23, 1953.


---

## EQUILIBRIUM STUDIES ON THE HIGH TEMPERATURE REDUCTION OF $TiO_2$ CARBON

***V. S. Kutsev*** and ***B. F. Ormont*** *(Moscow)*


Summary

The reduction of titanium oxides, in particular $TiO_2$, by carbon, being the protot of processes for carbide production from the oxides, is of considerable the tical and practical interest (both from the aspect of carbide technology and of the me themselves).

Equilibria in the system $TiC_xO_y$ — C — CO have been studied over the tempera range 1880 to 2600°K and of pressures from 20 to 750 *mm* Hg. The $x$'s and $y$'s have b correlated with $T$ and $P$: an increase in temperature or decrease in press was found to shift the equilibrium towards the substitution of oxy by carbon. The higher the temperature the less the effect of pressure on the composit A carbide close to the stoichiometric TiC may be obtained at $P_{CO}$ = 750 *мм* Hg a temperature of about 2700°K. The length of the unit all edge of the oxycarbides investigated.


---

# ЭЛЕКТРОННО-ГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

## VII. ГАЛОГЕНИДЫ СТРОНЦИЯ

*П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев и В. А. Наумов*

Настоящая статья посвящена электронографическому определению иетрических параметров и строения молекул галогенидов стронция — рида, хлорида, бромида и йодида, для которых в литературе до сих не имелось данных.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

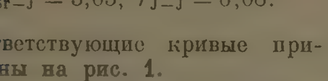
В работе использовались хорошо высушенные безводные соли $SrF_2$, $SrCl_2$, $SrBr_2$ $J_2$, получаемые перед проведением опыта обезвоживанием продажных препаратов ификация ч) нагреванием в вакуумном сушильном шкафу.

Прибор и методики, применявшиеся для получения и обработки электронограмм, аналогичны описанным ранее в работах [1—5]. Съемки электронограмм паров , $SrBr_2$ и $SrJ_2$ производились на фотопластинках НИКФИ типа МК без защиты ьсии от действия светового излучения испарителя. При получении электронограмм в $SrF_2$ (температура ампулы 1500—2000 °С) световая засветка от раскаленных часспарителя становится соизмеримой с почернением, вызываемым рассеянными элеками, поэтому применялись фотопластинки, эмульсия которых покрывалась заым слоем черной туши, смываемой перед проявлением.

Для всех парообразных галогенидов стронция получено по 7—10 серий электроамм (по 3 снимка в серии) при длинах волн электронов от 0,0401 до 0,0597 Å. На тронограммах паров $SrF_2$ наблюдалось по 5 интерференционных колец с резко ающей интенсивностью, из кох 4 были промерены. Электроаммы паров $SrCl_2$, $SrBr_2$ и $SrJ_2$ и соответственно 5,6 и 6 асимчных интерференционных ко равномерно спадающей интенюстью.

Как и в предыдущих статьях, ифровка электронограмм произлась по методу радиального еделения (по уравнению Уолте Бича) и по методу последоваых приближений.

Расчеты, выполненные по ду радиального распредея, дали следующие значемежатомных расстояний (Å):



$$r_{Sr-F} = 2{,}20;\ r_{F-F} = 4{,}40;$$
$$r_{Sr-Cl} = 2{,}68;\ r_{Cl-Cl} = 5{,}30;$$
$$r_{Sr-Br} = 2{,}82;\ r_{Br-Br} = 5{,}61;$$
$$r_{Sr-J} = 3{,}03;\ r_{J-J} = 6{,}08.$$

ветствующие кривые приены на рис. 1.

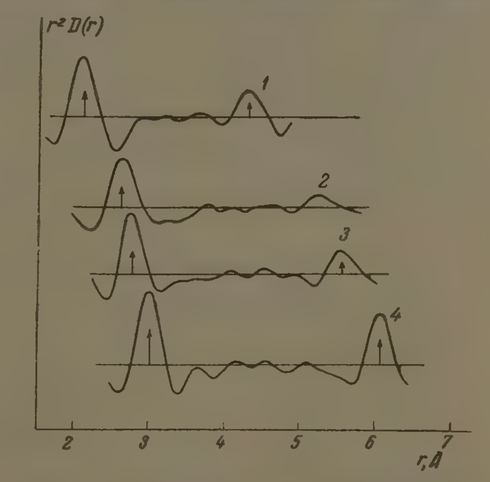



Рис. 1. Кривые радиального распределения $r^2D$ $(r)$ для молекул галогенидов стронция *1* — $SrF_2$; *2* — $SrCl_2$; *3* — $SrBr_2$; *4* — $SrJ_2$

Таким образом обработка экспериментальных данных по методу радиого распределения однозначно указывает на линейную конфигурацию екул всех галогенидов стронция. Экспериментально наблюдаемое рас-

пределение интенсивности рассеянных электронов на электронограмм паров $SrF_2$, $SrCl_2$, $SrBr_2$ и $SrJ_2$ хорошо воспроизводится теоретически кривыми интенсивности, рассчитанными для линейных молекул (рис. При этом для молекулы $SrF_2$ (рис. 3) в теоретическую кривую инте сивности вводился температурный множитель $e^{-as^2}$, для которого констан $a$ была вычислена из частоты $\omega_e=500{,}1$ $см^{-1}$ в спектре двухатомной мол

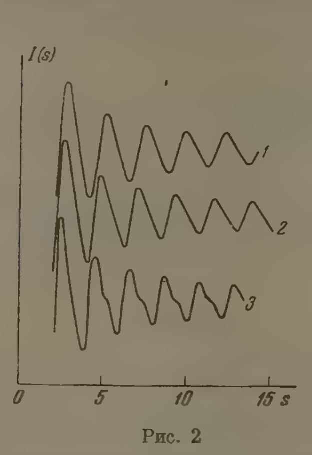



Рис. 2

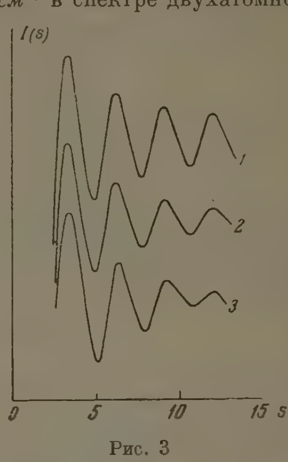



Рис. 3

Рис. 2. Теоретические кривые интенсивности для молекул: *1* — $SrCl_2$; *2* — $SrBr_2$ и *3* $SrJ_2$. Валентный угол 180°

Рис. 3. Теоретические кривые интенсивности для линейной молекулы $SrF_2$: *1* — учета температурного множителя, *2* — с учетом температурного множителя и *3* экспериментальная кривая

кулы SrF [6]. Как видно из теоретических кривых рис. 2 и 3, асимметр интерференционных колец возрастает при переходе от фторида к йоди стронция, что наблюдается у галогенидов многих металлов второй груп периодической системы [1—5].

Результаты расчета экспериментальных данных по методу послед вательных приближений для всех исследуемых молекул приведен в табл. 1—4.

Из построения и рассмотрения ряда теоретических кривых интенси ности $I(s)$ для моделей с различным углом X — Sr —X вытекает, что то ность в определении валентного угла по методу последовательных пр

Таблица

**Молекула $SrF_2$ $a = 0{,}006$, $r_{теор} = 2{,}21$ Å**

| Макс. | Миним. | $I(s)$ | $s_{теор}$ | $s_{эксп}$ | $\frac{s_{теор}}{s_{эксп}}$ | $r_{эксп}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | +20 | 3,44 | 3,44 | 1,000 | 2,21 |
| | 2 | —15 | 4,97 | 5,14 | (0,967) | (2,14) |
| 2 | | +8 | 6,30 | 6,38 | 0,987 | 2,18 |
| | 3 | —8 | 7,82 | 7,93 | 0,986 | 2,18 |
| 3 | | +4 | 9,14 | 9,18 | 0,996 | 2,20 |
| | 4 | —2 | 10,66 | 10,82 | 0,985 | 2,18 |
| 4 | | +1 | 11,99 | 11,96 | 1,003 | 2,22 |
| | | | Среднее значение | | 0,993 | 2,20 |
| | | | Среднее отклонение | | ±0,008 | ±0,02 |

Таблица 2

**Молекула $SrCl_2$; $r_{теор} = 2,67$ Å**

| кс. | Миним. | $I(s)$ | $s_{теор}$ | $s_{эксп}$ | $\frac{s_{теор}}{s_{эксп}}$ | $r_{эксп}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | +15 | 2,82 | 2,82 | 1,000 | 2,67 |
| | 2 | —10 | 4,17 | 4,10 | (1,017) | (2,72) |
| 2 | | +8 | 5,20 | 5,19 | 1,002 | 2,68 |
| | 3 | —6 | 6,53 | 6,46 | 1,011 | 2,70 |
| 3 | | +4 | 7,56 | 7,55 | 1,001 | 2,67 |
| | 4 | —2 | 8,89 | 8,88 | 1,001 | 2,67 |
| 4 | | +2 | 9,91 | 9,98 | 0,993 | 2,65 |
| | 5 | —1 | 11,24 | 11,26 | 0,998 | 2,66 |
| 5 | | +1 | 12,27 | 12,36 | 0,993 | 2,65 |
| | | | Среднее значение | | 1,000 | 2,67 |
| | | | Среднее отклонение | | ±0,004 | ±0,01 |

Таблица 3

**Молекула $SrBr_2$; $r_{теор} = 2,82$ Å**

| кс. | Миним. | $I(s)$ | $s_{теор}$ | $s_{эксп}$ | $\frac{s_{теор}}{s_{эксп}}$ | $r_{эксп}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | +15 | 2,62 | 2,64 | 0,992 | 2,80 |
| | 2 | —10 | 4,00 | 3,99 | 1,003 | 2,83 |
| 2 | | +8 | 4,87 | 4,87 | 1,000 | 2,82 |
| | 3 | —6 | 6,24 | 6,24 | 1,000 | 2,82 |
| 3 | | +5 | 7,11 | 7,10 | 1,002 | 2,83 |
| | 4 | —4 | 8,47 | 8,44 | 1,004 | 2,83 |
| 4 | | +3 | 9,33 | 9,42 | 0,990 | 2,79 |
| | 5 | —2 | 10,70 | 10,62 | 1,008 | 2,84 |
| 5 | | +2 | 11,56 | 11,65 | 0,992 | 2,80 |
| | 6 | —1 | 12,94 | 13,03 | 0,993 | 2,80 |
| 6 | | +1 | 13,79 | 14,07 | (0,980) | (2,76) |
| | | | Среднее значение | | 0,998 | 2,82 |
| | | | Среднее отклонение | | ±0,004 | ±0,01 |

Таблица 4

**Молекула $SrJ_2$; $r_{теор} = 3,03$ Å**

| кс. | Миним. | $I(s)$ | $s_{теор}$ | $s_{эксп}$ | $\frac{s_{теор}}{s_{эксп}}$ | $r_{эксп}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | +20 | 2,42 | 2,40 | 1,008 | 3,05 |
| | 2 | —15 | 3,77 | 3,74 | 1,008 | 3,05 |
| 2 | | +10 | 4,51 | 4,54 | 0,993 | 3,01 |
| | 3 | —10 | 5,83 | 5,81 | 1,003 | 3,04 |
| 3 | | +6 | 6,59 | 6,62 | 0,995 | 3,01 |
| | 4 | —6 | 7,92 | 7,94 | 0,997 | 3,02 |
| 4 | | +4 | 8,65 | 8,71 | 0,993 | 3,01 |
| | 5 | —4 | 9,99 | 9,96 | 1,003 | 3,04 |
| 5 | | +2 | 10,74 | 10,78 | 0,996 | 3,02 |
| | 6 | —2 | 12,08 | 12,00 | 1,007 | 3,05 |
| 6 | | +1 | 12,80 | 12,68 | 1,009 | 3,06 |
| | | | Среднее значение | | 1,001 | 3,03 |
| | | | Среднее отклонение | | ±0,006 | ±0,02 |

ближений может быть оценена: для молекулы $SrCl_2 \pm 30°$, $SrBr_2 \pm 1$ $SrJ_2 \pm 10°$, однако, если учесть данные радиального распределения, точность в определении валентн угла электронографическим метод будет значительно выше.

Таблица 5

**Геометрические параметры молекул галогенидов стронция**

| Соединение | Расстояние Sr—X, Å | Валентный угол |
|---|---|---|
| $SrF_2$ | 2,20±0,03 | 180° |
| $SrCl_2$ | 2,67±0,03 | 180°±30° |
| $SrBr_2$ | 2,82±0,03 | 180°±10° |
| $SrJ_2$ | 3,03±0,03 | 180°±10° |

Примечание. Оценка погрешности в определении $r$(Sr—X) сделана исходя из предельной относительной ошибки ±1 — 1,5%. Точность в определении угла получена по методу последовательных приближений.

Отметим, что определение вален ного угла F — Sr — F по методу следовательных приближений по ществу невозможно из-за мал порядкового номера атома фтора, вообще характерно для фторид однако в таких случаях метод диального распределения дает сов шенно однозначные результаты.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе впервые пол чены данные по конфигурации и г метрическим параметрам молек всех парообразных галогенидов стр ция. Выполненное нами электронографическое исследование молекул Sr $SrCl_2$, $SrBr_2$ и $SrJ_2$ показывает, что все они обладают линейным строени со следующими геометрическими параметрами (табл. 5).

## ВЫВОДЫ

Выполнено электронографическое исследование строения молек галогенидов стронция — фторида, хлорида, бромида и йодида. Устано лена линейная конфигурация у всех изученных молекул и получены з чения межатомных расстояний стронций — галоген, отсутствовавш ранее в литературе.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 13.VII.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Акишин, Л. В. Вилков и В. П. Спиридонов, ДАН, 101, 7 1955.
2. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, В. А. Наумов и Н. Г. Рамбид Журн. физ. химии, 30, 155, 1956.
3. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов и В. А. Наумов, Журн. физ. хими 30, 951, 1956.
4. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев и В. А. Наумо Журн. физ. химии, 30, 461, 1957.
5. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов и Г. А. Соболев, Журн. физ. хими 31, 648, 1957.
6. C. A. Fowler, Phys. Rev., 59, 645, 1941.

---

## ELECTRON DIFFRACTION STUDIES OF MOLECULAR STRUCTURE

### VII. STRONTIUM HALIDES.

*P. A. Akishin, V. P. Spiridonov, G. A. Sobolev* and *V. A. Naumov* (*Mosco*

Summary

An electron diffraction study has been made of the molecular structure of the h lides (fluoride, chloride, bromide and iodide) of strontium. A linear configuration w established for all the molecules studied and values of the interatomic distances strontium-halogen, previously not reported in the literature, have been obtained.

---

# ОБ ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ВВЕДЕНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КОЛИЧЕСТВ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТЬ ЭЛЕКТРОДА

*А. Н. Фрумкин*

В работах, выполненных в последнее время в отделе электрохимии ститута физической химии Академии наук, был применен новый метод ледования механизма выделения водорода на различных катодах. тод этот основан на измерении изменения потенциала катода, поляри- анного током постоянной плотности, при введении на его поверхность олнительных количеств промежуточного продукта реакции — ато- рного водорода — и использован в двух вариантах.

В первом варианте, осуществленном С. Д. Левиной и Т. В. Калиш , атомарный водород генерируется электрическим разрядом в газовой е и достигает поверхности электрода благодаря диффузии через тонкий й раствора электролита.

Во втором варианте, разработанном И. А. Багоцкой [2,3], атомарный орода попадает на поверхность катода благодаря диффузии через ме- л. В качестве катода в этом случае применяется тонкая металличе- я мембрана. Для того чтобы создать диффузионный поток атомарного орода в металле, например железе, направленный к рабочей поверх- ти катода, другая сторона мембраны также подвергается поляриза- с таким выбором условий поляризации и состава растворов по обе роны мембраны, который обеспечивал бы движение атомарного водорода еталле в сторону рабочей поверхности катода.

Более подробные сведения об обоих вариантах метода и полученных х помощью результатах содержатся в цитированных статьях. Целью тоящей статьи является рассмотрение количественной теории эффектов, орые возникают при попадании на поверхность электрода дополни- ьных количеств атомарного водорода. Расчеты были выполнены при ощающих допущениях; наиболее существенные заключаются в сле- щем: 1) не учитывается, если обратное не оговорено, неоднородность ерхности твердых электродов, 2) не учитываются действующие на боль- е расстояния силы между адсорбированными атомами Н или между ми атомами и переходным комплексом; 3) принимается, что атомы орода, попавшие на поверхность катода извне, равноценны атомам, никшим благодаря разряду ионов водорода или молекул воды из рас- ра. Последнее предположение не может быть строго выполнено ни первом, ни при втором вариантах метода. Действительно, в случае ближения к поверхности электрода свободных атомов водорода пере- электрона от атома к металлу, т. е. элементарный акт реакции иони- ии и присоединение электрона металла к атому водорода при элемен- ном акте электрохимической десорбции, могут произойти до перехода ма водорода в состояние, соответствующее минимуму потенциальной ргии на поверхности металла. Таким образом, свободный атомарный ород может проявлять повышенную электрохимическую активность поверхности электрода по сравнению с атомарным водородом, возникаю- м в обычных условиях электролиза. При втором варианте метода дви-

жение атомарного водорода в металле к поверхности электрода проис дит преимущественно (а может быть, и целиком) по микротрещинам и дефектам решетки металла. Энергетические условия в местах выхода а марного водорода на поверхность должны отличаться от средних энерге ческих условий на рабочей поверхности *. В местах выхода должна ус навливаться относительно более высокая концентрация адсорбирован атомарного водорода, что приводит к ускорению рекомбинации. Возмож что часть диффундирующих атомов водорода рекомбинирует в молеку раньше, чем они успеют полностью обменяться с атомами, возникающи на других участках поверхности нормальным путем. Поэтому они не п нимают участия в стадиях ионизации и электрохимической десорбци Таким образом, в отличие от свободного атомарного водорода, котор может обладать повышенной электрохимической активностью, элект химическая активность диффундирующего водорода может быть значите но понижена при достаточной скорости рекомбинации в местах выхо по сравнению с активностью атомов, возникающих непосредственно электроде из ионов водорода или молекул воды. Указанные ограни ния не позволяют использовать выведенные ниже соотношения для аб лютной оценки действия дополнительно введенного атомарного водоро на потенциал электрода (см. ниже); соотношения эти оказываются тем менее полезными для определения знака ожидаемых эффектов и нахо дения их зависимости от условий электролиза и характеристик электрод

Мы ограничим наше рассмотрение случаями, когда удаление атома ного водорода с поверхности электрода происходит по одному из дв возможных путей: либо по механизму электрохимической десорбци либо по механизму рекомбинации, но не по обоим одновременно.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСОРБЦИЯ АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА

Рассмотрим сначала случай электрода с однородной поверхность на котором удаление атомарного водорода идет целиком по механизм электрохимической десорбции. При рассмотрении кинетики процесс на таком электроде мы будем следовать трактовке, данной ранее [5], вве в нее, однако, некоторые дополнения.

На таком электроде в кислом растворе возможны следующие процесс

1. Разряд иона водорода

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_{адс} + H_2O.$$

2. Ионизация адсорбированного атома водорода

$$H_{адс} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + e^-.$$

3. Электрохимическая десорбция атома водорода

$$H_{адс} + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2 + H_2O.$$

4. Реакция, обратная электрохимической десорбции

$$H_2 + H_2O \rightarrow H_{адс} + H_3O^+ + e^-.$$

В щелочном растворе вместо иона $H_3O^+$ в реакциях участвует моле кула воды. В этом случае написанные выше схемы должны быть заме нены следующими:

$$1.\ H_2O + e^- \rightarrow H_{адс} + OH^-.$$
$$2.\ H_{адс} + OH^- \rightarrow H_2O + e^-$$
$$3.\ H_{адс} + H_2O + e^- \rightarrow H_2 + OH^-$$
$$4.\ H_2 + OH^- \rightarrow H_{адс} + H_2O + e^-$$

* До некоторой степени сходные соображения были высказаны Штакельбергом [4] в связи с рассмотрением условий выделения диффундирующего водорода на палла диевом электроде.

Обозначим через $i$ плотность катодного тока, поляризующего рабочую верхность электрода, и через $v_1$, $v_2$, $v_3$ и $v_4$ соответственно скорости акций 1, 2, 3 и 4, выраженные в электрических единицах. Тогда из дсчета зарядов, которые возникают или исчезают на каждой стадии, едует, что в стационарных условиях

$$i = v_1 - v_2 + v_3 - v_4. \tag{1}$$

авнение (1) остается в силе и при введении дополнительных количеств омарного водорода на поверхность электрода. Обозначим через $\theta$ степень заполнения поверхности электрода адсорбированным атомарным дородом и через $\eta$ — перенапряжение. При сделанном допущении об нородности поверхности электрода и предполагая, что можно пренебречь изменениями концентрации, вызванными прохождением тока, имеют есто соотношения *

$$v_1 = k_1 (1 - \theta) = k_1^0 e^{+\alpha_1 F\eta/RT} (1 - \theta), \tag{2a}$$

$$v_2 = k_2 \theta = k_2^0 e^{-\beta_1 F\eta/RT} \theta, \tag{2b}$$

$$v_3 = k_3 \theta = k_3^0 e^{\alpha_2 F\eta/RT} \theta, \tag{2c}$$

$$v_4 = k_4 (1 - \theta) = k_4^0 e^{-\beta_2 F\eta/RT} (1 - \theta), \tag{2d}$$

де $k_1$ и $k_4$ — значения констант скоростей реакций $v_1$ и $v_4$ при $\theta = 0$, $k_2$ и $k_3$ — значения констант скоростей реакций $v_2$ и $v_3$ при $\theta = 1$, $k_1^0$, $k_2^0$, $k_3^0$ и $k_4^0$ — постоянные, $\alpha_1 + \beta_1 = \alpha_2 + \beta_2 = 1$. В дальнейшем мы римем $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ и $\beta_1 = \beta_2 = \beta$. Это допущение позволит существенно упростить расчеты и, насколько можно судить по имеющимся немногочисленным данным [6], не слишком отклоняется от действительности.

При $\eta = 0$ в условиях равновесия скорости прямых процессов делаются равными скоростям обратных, т. е. $v_1 = v_2$ и $v_3 = v_4$. Отсюда для равновесного заполнения $\theta_0$ следует

$$\theta_0 = \frac{k_1^0}{k_1^0 + k_2^0} = \frac{k_4^0}{k_3^0 + k_4^0}. \tag{3}$$

Из (3) вытекает, что

$$k_4^0 = k_1^0 k_3^0 (k_2^0)^{-1}. \tag{4}$$

Подставляя значение $\theta$ в уравнения (2a) или (2b), получаем значение тока обмена для первой стадии (разряда — ионизации)

$$(i_0)_{\mathrm{I}} = \frac{k_1^0 k_2^0}{k_1^0 + k_2^0}. \tag{5}$$

Подобным же образом из (3), (2c) (2d) и (4) получаем значение тока обмена второй стадии (электрохимической десорбции)

$$(i_0)_{\mathrm{II}} = \frac{k_3^0 k_4^0}{k_3^0 + k_4^0} = \frac{k_1^0 k_3^0}{k_1^0 + k_2^0}. \tag{6}$$

Из (5) и (6) следует, что

$$(i_0)_{\mathrm{I}} : (i_0)_{\mathrm{II}} = \frac{k_2^0}{k_3^0}. \tag{7}$$

В отличие от уравнений (5) и (6), выражающих токи обмена в условиях равновесия, согласно (2) величины $k_1^0$ и $k_4^0$ можно рассматривать как зна-

* Все приводимые соотношения относятся к раствору определенного состава. Вопрос о зависимости от состава раствора в настоящей работе не рассматривается. Величины $k^0$, естественно, зависят от состава раствора.

чения токов обмена соответственно первой и второй стадий в предпол жении $\theta=0$, а величины $k_2^0$ и $k_3^0$ как значения токов обмена в предп ложении $\theta=1$, поскольку величины $k^0$ дают значения скоростей реакци при $\eta=0$.

В стационарных условиях количество атомов на поверхности электрод должно оставаться постоянным. Отсюда следует, что

$$v_1 - v_2 - v_3 + v_4 + i' = k_1(1-\theta) - k_2\theta - k_3\theta + k_4(1-\theta) + i' = 0, \quad (8)$$

где $i'$— выраженное в электрических единицах количество атомов вод рода, попадающих извне на 1 *см*² поверхности катода. Как было раз яснено выше, в случае диффузии водорода через металл с другой сторон мембранного электрода, под $i'$ следует понимать не полный поток атома ного водорода, а некоторую его эффективную часть, включающуюс в электрохимический процесс.

Из уравнения (8) следует при $i'=0$ для стационарного значения за полнения $\theta_s$

$$\theta_s = \frac{k_1 + k_4}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4}. \quad (9)$$

Согласно уравнению (2), при достаточно больших $\eta$ (более точно определение дано ниже) можно пренебречь значениями $k_2$ и $k_4$ по срав нению с $k_1$ и $k_3$, откуда для предельного значения $\theta$, которое мы обо значим через $\theta_l$, следует, учитывая, что $\alpha_1=\alpha_2$,

$$\theta_l = \frac{k_1}{k_1 + k_3} = \frac{k_1^0}{k_1^0 + k_3^0}, \quad (10)$$

как это было найдено уже в [5]. Соответствующее значение $i$ равно

$$i = k_1(1-\theta_l) + k_3\theta_l = \frac{2k_1^0 k_3^0}{k_1^0 + k_3^0} e^{\alpha\eta F/RT}. \quad (10a)$$

Для нахождения интересующей нас величины $(\partial\eta/\partial i')_i$ необходимо иметь в виду, что в общем случае (т. е. при $i' \neq 0$) величину $i$ можно рассматривать как функцию $\eta$ и $\theta$. Поэтому

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial\theta}\right)_i = -\left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta^{-1}$$

и

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = \left(\frac{\partial\eta}{\partial\theta}\right)_i \left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_i = -\left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_i \left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta^{-1}. \quad (11)$$

Из уравнения (11) можно сделать вывод, существенный для дальнейшего. Так как дополнительный приток атомарного водорода, соответствующий условию $i'>0$, может привести (при всяком устойчивом состоянии электрода) только к увеличению степени заполнения $\theta$, то всегда $(\partial\theta/\partial i')_i>0$; с другой стороны, все предложенные механизмы выделения водорода приводят к выводу, что $(\partial i/\partial\eta)_\theta>0$. Таким образом, величина $(\partial\eta/\partial i')_i$ имеет знак, обратный величине $((\partial i/\partial\theta)_\eta$.

Производные $(\partial i/\partial\theta)_\eta$ и $(\partial i/\partial\eta)_i$ можно без труда найти из уравнений (1) и (2); для нахождения $(\partial\theta/\partial i')_i$ необходимо использовать уравнение (8), из которого в общем случае можно непосредственно определить лишь $(\partial\theta/\partial i')_\eta$. Для того чтобы найти соотношение между последними величинами, воспользуемся выражениями для полных дифференциалов

и $i$

$$d\theta = \left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta di' + \left(\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)_{i'} d\eta, \qquad (12)$$

$$di = \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta d\theta + \left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta d\eta. \qquad (13)$$

Исключая из (12) и (13) $d\eta$, находим

$$d\theta = \left[\left(\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)_{i'} di + \left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta \left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta di'\right]\left[\left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta + \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)_{i'}\right]^{-1},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_i = \left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta \left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta \left[\left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta + \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)_{i'}\right]^{-1} \qquad (14)$$

и, согласно (11),

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = -\left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left[\left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_0 + \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)_{i'}\right]^{-1} =$$

$$= -\left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left[\left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta - \left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta \left(\frac{\partial i'}{\partial\eta}\right)_\theta\right]^{-1}. \qquad (15)$$

Уравнения (11) — (15) применимы, очевидно, независимо от механизма удаления адсорбированного водорода с поверхности электрода. В случае рассматриваемого здесь механизма электрохимической десорбции производные, входящие в (15), могут быть найдены из уравнений (1), (2) и (8)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial\theta}\right)_\eta = -k_1 - k_2 + k_3 + k_4, \qquad (16)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial\eta}\right)_\theta = \frac{F}{RT}\left[\alpha k_1(1-\theta) + \beta k_2\theta + \alpha k_3\theta + \beta k_4(1-\theta)\right], \qquad (17)$$

$$\left(\frac{\partial i'}{\partial\eta}\right)_\theta = \frac{F}{RT}\left[-\alpha k_1(1-\theta) - \beta k_2\theta + \alpha k_3\theta + \beta k_4(1-\theta)\right], \qquad (18)$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial i'}\right)_\eta = [k_1 + k_2 + k_3 + k_4]^{-1}. \qquad (19)$$

Подставляя выражения (16) — (19) в (15) и учитывая, что $\alpha + \beta = 1$, находим после элементарных преобразований

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2F}(k_1 + k_2 - k_3 - k_4)\left[\alpha k_1 k_3 + \beta k_2 k_4 + k_1 k_4(1-\theta) + k_2 k_3\theta\right]^{-1}. \qquad (20)$$

Подставляя в (20) значение $\theta$ из (8), можно выразить $(\partial\eta/\partial i')_i$ через величины $k$ и $i'$, а следовательно, учитывая уравнение (2), через $\eta$ и $i'$, и получить таким образом полное решение задачи. Полученные выражения, однако, слишком громоздки, и мы ограничимся рассмотрением некоторых частных случаев.

1. Предположим, что $\eta \ll RT/F$, т. е. что мы находимся достаточно близко к равновесному потенциалу. Тогда все $k$ можно заменить на $k^0$, а $\theta$ на $\theta_0$. Согласно (20), (3), (4), (5) и (6), получаем в этом случае

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{4F}\,\frac{(k_1^0 + k_2^0)(k_2^0 - k_3^0)}{k_1^0 k_2^0 k_3^0} = \frac{RT}{4F}\left(\frac{1}{i_{0II}} - \frac{1}{i_{0I}}\right). \qquad (21)$$

Из уравнения (21) следует, что знак величины $(\partial\eta_0/\partial i')_i$ зависит от знака $k_2^0 - k_3^0$. Если $k_2^0 > k_3^0$ и, следовательно, $i_{0I} > i_{0II}$, т. е. по обычной терминологии замедлена вторая стадия процесса, то при введении до-

полнительных количеств атомарного водорода перенапряжение растет, потенциал электрода сдвигается в отрицательную сторону. При $k_2^0 < k_3^0$ и $i_{0I} < i_{0II}$, т. е. замедленной первой стадии, потенциал электрода в тех же условиях сдвигается в положительную сторону. При очень большом различии в скоростях обеих стадий по абсолютной величине сдвиги потенциала обратно пропорциональны скорости более медленной стадии.

Рассмотрим физический смысл условия $k_2^0 \gtrless k_3^0$. Для этого определим зависимость степени заполнения $\theta_s$ от перенапряжения.

Из (9), (2) и (4) находим

$$\theta_s = [k_1^0 e^{\alpha\eta F/RT} + k_1^0 k_3^0 (k_2^0)^{-1} e^{-\beta\eta F/RT}][k_1^0 e^{\alpha\eta F/RT} + k_2^0 e^{-\beta\eta F/RT} + k_3^0 e^{\alpha\eta F/RT} + k_1^0 k_3^0 (k_2^0)^{-1} e^{-\beta\eta F/RT}]^{-1} = \frac{k_1^0 k_3^0}{(k_2^0)^2 + k_1^0 k_3^0} \times \left[1 + \frac{k_2^0}{k_3^0} e^{\eta F/RT}\right]\left[1 + \frac{k_2^0 (k_1^0 + k_3^0)}{(k_2^0)^2 + k_1^0 k_3^0} e^{\eta F/RT}\right]^{-1}. \quad (22)$$

Из (22) следует, что характер зависимости $\theta_s$ от $\eta$ определяется знаком выражения

$$\frac{k_2^0}{k_2^0} - \frac{k_2^0 (k_1^0 + k_3^0)}{(k_2^0)^2 + k_1^0 k_3^0} = \frac{k_2^0 [(k_2^0)^2 - (k_3^0)^2]}{k_3^0 (k_2^0)^2 + k_1^0 (k_3^0)^2}, \quad (23)$$

т. е. знаком разности $k_2^0 - k_3^0$. Если $k_2^0 > k_3^0$, $\theta_s$ растет с $\eta$; при $k_2^0 < k_3^0$, $\theta_s$ должно монотонно убывать при увеличении $\eta$. Имеющиеся в литературе данные говорят в пользу того, что заполнение поверхности растет при переходе от равновесного потенциала к катодной поляризации [7]. Отсюда, однако, нельзя сделать однозначного вывода о том, что $k_2^0$ всегда больше $k_3^0$, так как в реальных условиях удаление адсорбированных атомов идет не только благодаря электрохимической десорбции, но и благодаря рекомбинации; при рекомбинационном же механизме удаления $\theta_s$ всегда должно расти с $\eta$. При больших значениях $\eta$, когда удаление по механизму десорбции делается относительно более вероятным, в некоторых случаях, возможно, происходит уменьшение $\theta_s$ с ростом $\eta$. По крайней мере, неоднократно наблюдавшееся перекрещивание кривых спада перенапряжения поляризованного катода после выключения тока [8] может быть интерпретировано таким образом, хотя это объяснение и не является единственно возможным. Таким образом, вопрос о возможности реализации случая $k_2^0 < k_3^0$ пока остается открытым. При $k_2^0 > k_3^0$, как уже было указано выше, $(\partial\eta / \partial i')_i > 0$, т. е. вблизи равновесного потенциала дополнительно вводимый атомарный водород ведет себя как восстановитель, сдвигая потенциал в сторону более отрицательных значений.

2. Рассмотрим теперь случай больших перенапряжений $\eta$. Под «большими» значениями $\eta$ мы будем понимать такие, при которых в уравнении (20) можно пренебречь членами, относящимися к процессам 2 и 4, сопровождающимися освобождением электронов, по сравнению с членами, относящимися к процессам 1 и 3, сопровождающимися тратой электронов. Так как в этом случае $\theta \approx \theta_l$, где $\theta_l$ определяется уравнением (10), то для выполнения указанного условия необходимо, согласно (20), (2) и (4), чтобы

$$\eta \gg \frac{RT}{F}\left\{\left|\lg \frac{k_2^0}{k_3^0}\right| + 1\right\} \text{ и } \eta \gg \frac{RT}{F}\left\{\left|\lg \frac{k_2^0}{k_1^0}\right| + 1\right\}. \quad (24)$$

етрудно показать, что выполнение этих условий не только необходимо, и достаточно, для того чтобы можно было пренебречь скоростями еакций 2 и 4 по сравнению с 1 и 3, т. е. чтобы было применимо уравнение (10).

Если отношения $k_2^0/k_3^0$ и $k_2^0/k_1^0$ в ту или другую сторону сильно отличаются от единицы, то критерий, выражаемый неравенством (24), может ущественно отличаться от условия $\eta \gg RT/F$, выполнение которого бычно считается достаточным для того, чтобы можно было пренебречь скоростью обратных процессов по сравнению со скоростью прямых. Если словие (24) выполнено, то в уравнении (20) можно опустить все члены, одержащие $k_2$ и $k_4$. Из (20) и (2) в этом случае получается

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2F} \frac{k_1^0 - k_3^0}{\alpha k_1^0 k_3^0} e^{-\alpha\eta F/RT}. \tag{25}$$

сли $i'$ мало по сравнению с $i$, то $\theta \approx \theta_l$ и величина $i$ определяется равнением (10а). В этом случае из (25) следует

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{\alpha F i} \frac{k_1^0 - k_3^0}{k_1^0 + k_3^0}. \tag{26}$$

огласно уравнению (25) при больших перенапряжениях знак $(\partial\eta/\partial i')_i$ пределяется знаком разности $k_1^0 - k_3^0$. При $k_1^0 < k_3^0$ атомный водород долен понижать $\eta$, а при $k_1^0 > k_3^0$ повышать его. Условие $k_1^0 < k_3^0$ при больих перенапряжениях определяет замедленность первой стадии процесса, словие $k_1^0 > k_3^0$ — замедленность его второй стадии. При $k_1^0 < k_3^0$, как это ледует из уравнения (10), $\theta_l < 1/2$; однако численному значению верхего предела $\theta_l$, при котором возможно еще положительное значение $(\partial\eta/\partial i')_i$, ввиду сделанных многочисленных упрощающих предположений, ероятно, нельзя придавать особого значения.

Из (26) следует, что величина рассматриваемого эффекта при $i' = \text{const}$ братно пропорциональна $i$. В предельных случаях, когда $k_1^0 \gg k_3^0$ или, наоборот, $k_1^0 \ll k_3^0$, уравнение (26) приобретает особенно простой вид

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \pm \frac{RT}{\alpha F i}. \tag{26a}$$

Изменение характера критерия, определяющего знак величины $(\partial\eta/\partial i')_i$ при переходе от малых к большим $\eta$, на первый взгляд представляется непонятным. Объяснение его заключается в следующем. Знак $(\partial\eta/\partial i')_i$ согласно (20) всегда определяется знаком $k_1 + k_2 - k_3 - k_4$. ри малых $\eta$ знак этой величины определяется знаком разности $k_2^0 - k_3^0$, к как разность $k_1^0 - k_4^0$ из-за соотношения (4) имеет тот же знак, что $k_2^0 - k_3^0$. При больших $\eta$ величинами $k_2$ и $k_4$ можно пренебречь, и ак $k_1 + k_2 - k_3 - k_4$ совпадает со знаком $k_1 - k_3$, а следовательно, $k_1^0 - k_3^0$.

Из вышеизложенного следует, что, рассматривая величину $(\partial\eta/\partial i')_i$ всем интервале значений $\eta$, следует различать четыре случая, оторые сопоставлены в таблице.

Уравнение (25) можно проинтегрировать, что позволит найти зависиость $\eta$ от $i'$. Зависимость эта, очевидно, будет справедлива только до х пор, пока изменение $\eta$ не нарушает выполнение условия (24). При тегрировании нельзя пользоваться выведенным с помощью уравнений 0) и (10а) уравнением (26), так как при значениях $i'$, которые не малы сравнению с $i$, величина $\theta$ уже отличается от значения $\theta_l$, соответст-

Таблица 1

| Условие | Изменение θ с ростом η | θ при больших η | Знак $(\partial\eta/\partial i')_i$ при малых η | Знак $(\partial\eta/\partial i')_i$ при больших η |
|---|---|---|---|---|
| 1 $\begin{cases} k^0_2 > k^0_3 \\ k^0_1 > k^0_3 \end{cases}$ | Возрастает | $>1/2$ | + | + |
| 2 $\begin{cases} k^0_2 > k^0_3 \\ k^0_1 < k^0_3 \end{cases}$ | Возрастает | $<1/2$ | + | — |
| 3 $\begin{cases} k^0_2 < k^0_3 \\ k^0_1 > k^0_3 \end{cases}$ | Падает | $>1/2$ | — | + |
| 4 $\begin{cases} k^0_2 < k^0_3 \\ k^0_1 < k^0_3 \end{cases}$ | Падает | $<1/2$ | — | — |

вующего $i'=0$, и уравнение (10), а следовательно, и (26) делаются неправильными.

Интегрирование уравнения (25) дает

$$e^{\alpha\eta F/RT} - e^{\alpha\eta_0 F/RT} = \frac{k_1^0 - k_3^0}{2k_1^0 k_3^0} i', \tag{27}$$

где $\eta_0$ значение $\eta$ при заданном $i$, соответствующее $i'=0$. Выражени[е] для $\eta_0$ может быть взято из (10а); из уравнений (27) и (10а) следует

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F}\ln\left(i + \frac{k_1^0 - k_3^0}{k_1^0 + k_3^0} i'\right) - \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{2k_1^0 k_3^0}{k_1^0 + k_3^0} = \frac{RT}{\alpha F}\ln i + \frac{RT}{\alpha F}\ln\left(1 + \right.$$

$$\left. + \frac{k_1^0 - k_3^0}{k_1^0 + k_3^0}\frac{i'}{i}\right) - \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{2k_1^0 k_3^0}{k_1^0 + k_3^0} = \eta_0 + \frac{RT}{\alpha F}\ln\left(1 + \frac{k_1^0 - k_3^0}{k_1^0 + k_3^0}\frac{i'}{i}\right). \tag{28}$$

При $k_3^0 \gg k_1^0$, т. е. $\theta_l \approx 0$, из уравнения (28) вытекает соотношение

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{i - i'}{2} - \frac{RT}{\alpha F}\ln k_1^0. \tag{29}$$

Уравнение (29) означает, что перенапряжение целиком определяется теми актами разряда, в которых не используются дополнительно введенные атомы водорода; разряд же, при котором атомы эти используются (электрохимическая десорбция), протекает беспрепятственно. Учитывая, что при $v_2$, $v_4 \ll v_1$, $v_3$ из (1) и (8) следует $i = 2v + i'$ и что $\theta_l \approx 0$, уравнение (29) можно непосредственно вывести из (2а). При $k_3^0 \ll k_1^0$ и $\theta_l \approx 1$ из (28) получаем

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{i + i'}{2} - \frac{RT}{\alpha F}\ln k_3^0. \tag{29a}$$

Уравнение (29а) легко получить непосредственно из (2с), если учесть соотношение $i = 2v_3 - i'$, также вытекающее из условия $v_2$, $v_4 \ll v_1$, $v_3$. Величина $\eta$ в (29а) целиком определяется процессом электрохимической десорбции, так как условие $k_3^0 \ll k_1^0$ означает беспрепятственное протекание реакции разряда.

## УДАЛЕНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА ПО РЕКОМБИНАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

Рассмотрим теперь случай, когда удаление происходит целиком по рекомбинационному механизму, причем мы будем предполагать, что атомы водорода на поверхности электрода вполне подвижны и не будем учитыват[ь]

ложнений, связанных с замедленностью поверхностной диффузии. роме того, сохраняются допущения 2 и 3, указанные выше (стр. 1875), а кже, пока обратное не будет оговорено, допущение об однородности порхности. Вместо реакций 3 и 4 теперь необходимо учесть реакции:

5. Рекомбинация адсорбированных атомов водорода $2H_{адс} \rightarrow H_2$

6. Адсорбция молекул водорода с переходом их в адсорбированные атомы $H_2 \rightarrow 2H_{адс}$.

Уравнение (1) следует заменить на

$$i = v_1 - v_2, \tag{30}$$

к как при реакциях 5 и 6 электроны не расходуются и не возникают; авнения (2a) и (2b) сохраняют свою силу.

Далее

$$v_5 = k_5\theta^2, \tag{31}$$

$$v_6 = k_6(1 - \theta)^2, \tag{32}$$

е величины $k_5$ и $k_6$ не зависят от $\eta$. Величины $v_5$ и $v_6$ мы предполаем выраженными в электрических единицах по числу атомов водорода, счезающих или образующихся в единицу времени на 1 $см^2$.

При равновесии $v_1 = v_2$ и $v_5 = v_6$, откуда

$$\theta_0 = \frac{k_1^0}{k_1^0 + k_2^0} = \frac{(k_6)^{1/2}}{(k_5)^{1/2} + (k_6)^{1/2}}, \tag{33}$$

$$\frac{\theta_0}{1 - \theta_0} = \frac{k_1^0}{k_2^0} = \left(\frac{k_6}{k_5}\right)^{1/2}. \tag{34}$$

Из (34) следует

$$k_6 = \frac{k_5 (k_1^0)^2}{(k_2^0)^2}. \tag{35}$$

Величина $i_{0\,II}$ равна

$$i_{0\,II} = k_5\theta_0^2 = k_5\left(\frac{k_1^0}{k_1^0 + k_2^0}\right)^2. \tag{36}$$

Уравнение (8), выражающее условие постоянства количества адсорбированных атомов H в стационарных условиях, следует заменить на

$$v_1 - v_2 - v_5 + v_6 + i' = k_1(1 - \theta) - k_2\theta - k_5\theta^2 + k_6(1 - \theta)^2 + i' = 0. \tag{37}$$

Уравнения (11) и (15), выведенные независимо от каких-либо предположений о механизме процесса, сохраняют свою силу. Для вычисления $(\partial\eta/\partial i')_i$ находим из (30), (2a), (2) и (37)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_\eta = k_1 - k_2, \tag{38}$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \eta}\right)_\theta = \frac{F}{RT}[\alpha k_1(1 - \theta) + \beta k_2\theta], \tag{39}$$

$$\left(\frac{\partial i'}{\partial \eta}\right)_\theta = -\frac{F}{RT}[\alpha k_1(1 - \theta) + \beta k_2\theta], \tag{40}$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial i'}\right)_\eta = [k_1 + k_2 + 2k_5\theta + 2k_6(1 - \theta)]^{-1}. \tag{41}$$

Подставляя (38) — (41) в уравнение (15), находим

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2F}\,\frac{k_1 + k_2}{[\alpha k_1(1 - \theta) + \beta k_2\theta]\,[k_5\theta + k_6(1 - \theta)]}. \tag{42}$$

Уравнение (42) вместе с (37), (2a) и (2b) дает полное решение ставленного вопроса, которое, однако, слишком сложно. Мы ограничи рассмотрением частных случаев.

1. Предположим, что $\eta \ll RT/F$ и, следовательно, $k_1 \approx k_1^0$, $k_2 \approx k$ $\theta \approx \theta_0$. Тогда, согласно (42), (2a), (2b), (33), (35) и (36)

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2F}\frac{(k_1^0 + k_2^0)^2}{k_5 (k_1^0)^2} = \frac{RT}{2Fi_{0\,II}}. \quad ($$

2. Предположим, что $\eta$ велико. В этом случае следует рассмотреть варианта.

2а. Если исходить из предположений, которые делаются для слу рекомбинационного удаления в рамках теории замедленного разря следует пренебречь членами, относящимися к реакции 2, по сравнен с членами, относящимися к реакции 1. Для этого необходимо, чт осуществлялись неравенства $k_2 \ll k_1$ и $k_2\theta \ll k_1(1-\theta)$. Если прин в то же время, что скорость реакций 5 и 6 велика по сравнению скоростью реакции 1 и, следовательно, $\theta$ сохраняет равновесное зна вие $\theta_0$, то согласно (2a), (2b), (31) и (34) должны выполняться усло

$$\eta \gg \frac{RT}{F}, \quad \eta \gg \frac{RT}{F}\left(\lg\frac{k_2^0}{k_1^0} + 1\right) \text{ и } \eta \ll \frac{RT}{\alpha F}\lg\frac{k_5\theta_0}{k_2^0}. \quad ($$

В этом случае из (42) и (34) находим

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2\alpha F}\frac{1}{k_5(1-\theta)\theta} = \frac{RT}{2\alpha F}\frac{k_1^0}{k_2^0\, i_{0\,II}}. \quad ($$

2б. В рамках классической рекомбинационной теории Тафеля при мается, что $v_1 \approx v_2$, а $v_5$ мало по сравнению с $v_1$ и $v_2$. Одновремен выполнение этих условий согласно (2a), (2b) и (31) возможно, если

$$k_5 \ll \left[\frac{1}{k_2^0}e^{\beta\eta F/RT} + \frac{1}{k_1^0}e^{-\alpha\eta F/RT}\right]^{-1}. \quad ($$

Из (32), (31), (35), (2a) и (2b) следует, кроме того, что при $v_1 \approx v$ $\eta \gg \frac{RT}{2F}$ можно пренебречь $v_6$ по сравнению с $v_5$.

В этом случае, согласно (42), (30), (31) и (37)

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2F}\frac{1}{k_5(1-\theta)\theta^2} = \frac{RT}{2F(1-\theta)(i+i')}. \quad ($$

2в. Как видно из неравенств (44) и (46), условия, лежащие в осн положений, рассмотренных в 2а и 2б, выполнимы лишь при не слишн больших $\eta$. При достаточно больших $\eta$ при чисто рекомбинационн удалении и однородной поверхности электрода $\theta$ приближается к е нице, $i$ к предельному значению $k_5$. В этих условиях $v_6 \ll v_5$, соглас (2b) и (31) $v_2/v_5 \approx k_2/k_5 \ll 1$ и, следовательно, $v_1 \approx v_5$. Отсюда пол чается по (2a) и (31)

$$k_1(1-\theta) \approx k_5$$

и согласно (42)

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2\alpha F}\frac{1}{k_5(1-\theta)} = \frac{RT}{2\alpha F}\frac{k_1}{k_5^2} = \frac{RT}{2\alpha F}\frac{k_1^0 e^{\alpha\eta F/RT}}{k_5^2}. \quad ($$

Рассмотрим, наконец, рекомбинационное удаление на неоднородной …рхности, ограничиваясь случаем достаточно больших перенапря…й, когда можно пренебречь реакцией 2 по сравнению с 1, и 6 по срав…о с 5. Для теории водородного перенапряжения особый интерес пред…яет случай неоднородности, характеризующийся линейным соотно…ем между равновесным потенциалом адсорбированного водорода …олнением θ при средних заполнениях. Кинетика выделения водорода …оверхности с такими свойствами была рассмотрена М. И. Темкиным … А. Н. Фрумкиным и Н. А. Аладжаловой [10]. Приведем относящиеся …ому случаю уравнения в форме, удобной для интересующих нас рас…, принимая во внимание сделанные нами упрощающие допущения *

$$v_1 = k' e^{\alpha F\eta / RT} e^{-\alpha f\theta}, \tag{49}$$

$$v_5 = k'' e^{2\beta' f\theta}, \quad v_2, v_6 \ll v_1, v_5, \tag{50}$$

…', $k''$, $f$ и $\beta'$ — постоянные, причем $\beta' < 1$. Отсюда следует, соглас…0) и (37),

$$i = v_1 - v_2 = k' e^{\alpha F\eta / RT} \quad e^{-\alpha f\theta}, \tag{51}$$

$$v_1 - v_2 - v_5 + v_6 + i' = k' e^{\alpha F\eta / RT} e^{-\alpha f\theta} - k'' e^{2\beta' f\theta} + i' = 0, \tag{52}$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_\eta = -\alpha f i, \tag{53}$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \eta}\right)_\theta = \frac{\alpha F}{RT} i, \tag{54}$$

$$\left(\frac{\partial i'}{\partial \eta}\right)_\theta = -\frac{\alpha F}{RT} i, \tag{55}$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial i'}\right)_\eta' = [(\alpha + 2\beta') f i + 2\beta' f i']^{-1}. \tag{56}$$

---

…Нами была также вычислена величина $(\partial\eta / \partial i')_i$ для неоднородной поверхности, …ающей указанными свойствами, в предположении удаления водорода электро…еской десорбцией. При этом были использованы выражения для кинетики от…ых стадий согласно [1] и [9], а именно:

$$e^{\alpha F\eta / RT} e^{-\alpha f\theta}, \tag{a}$$

$$e^{-\beta F\eta / RT} e^{\beta f\theta}, \tag{b}$$

$$e^{\alpha F\eta / RT} e^{\beta f\theta}, \tag{c}$$

$$e^{-\beta F\eta / RT} e^{-\alpha f\theta}, \tag{d}$$

… — постоянная.

…ри условии $\eta \ll RT / F$ этот расчет приводит к соотношению, совпадающему …внением (21),

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{4F}\left(\frac{1}{i_{0II}} - \frac{1}{i_{0I}}\right). \tag{e}$$

…$\gg RT / F$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i'}\right)_i = -\frac{RT}{\alpha F} \frac{i' + (\beta - \alpha) i}{i^2 - i'^2}. \tag{f}$$

…сно уравнению ($f$), если $i' \ll i$, знак $(\partial\eta / \partial i')_i$ определяется знаком $\alpha - \beta$. …$' \gg (\beta - \alpha) i$, $(\partial\eta / \partial i')_i$ всегда отрицательно, но убывает с ростом $i$ при посто… отношении $i' / i$. Последний вывод, по-видимому, не согласуется с опытными …ими. Возможно, что в то время как уравнения (a) и (b) правильно передают …ие заполнения на кинетику разряда и ионизации, уравнения (c) и (d) непра…о учитывают его влияние на процесс электрохимической десорбции.

Подставляя выражения (53) — (56) в уравнение (15), получаем

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2\beta' F}\,\frac{1}{i+i'} \qquad (5$$

и, если $i' \ll i$,

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial i'}\right)_i = \frac{RT}{2\beta' F}\,\frac{1}{i}\,. \qquad (57$$

Интегрируя уравнение (57), получаем

$$\eta = \eta_0 + \frac{RT}{2\beta' F}\ln(i+i') - \frac{RT}{2\beta' F}\ln i = \eta_0 + \frac{RT}{2\beta' F}\ln\left(1+\frac{i'}{i}\right), \qquad (5$$

где $\eta_0$ — значение $\eta$ при заданном $i$ и $i' = 0$. Из (51) и (52) при $i' =$
следует

$$\eta_0 = \frac{RT}{\alpha F}\ln i + \frac{RT}{2\beta' F}\ln i + \text{const}. \qquad (5$$

Из (58) и (59) получаем

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F}\ln i + \frac{RT}{2\beta' F}\ln(i+i') + \text{const}. \qquad (6$$

Физический смысл уравнения (60) ясен. Как это следует из теор электролитического выделения водорода на неоднородной поверхност второй член правой части уравнения (59) определяет повышение $\eta$, вызва ное увеличением заполнения поверхности, соответствующим росту ск рости реакции рекомбинации $v_5$. Если $i'=0$, то $v_5=i$; при $i'\neq 0$ $v_5 = i+$ чем и объясняется замена величины $i$ на $(i+i')$ во втором члене прав части при переходе от уравнения (59) к (60). Уравнение (60) можно бы бы вывести и более простым путем, чем тот, который был использов здесь, а именно: выразив на основании (51) и (52) $e^{2\beta' f\theta}$ в виде функц $i+i'$ и подставив полученное выражение в (51). Мы предпочли, одна получить это соотношение тем же способом, который применялся и других случаях.

На основании (43), (45), (47), (48) и (57) можно сделать некоторые выво об интересующей нас величине $(\partial\eta/\partial i')_i$ при рекомбинационном механи удаления. Во всех случаях величина эта положительна; иначе гово при рекомбинационном механизме введение дополнительных количе атомарного водорода всегда повышает перенапряжение или сдвиг потенциал электрода в отрицательную сторону. Величина этого сдв при определенном $i'$ в тех случаях, когда существует полное или приб женное равновесие между водородом, адсорбированным на электро и газообразным водородом, т. е. при равновесном потенциале и в слу замедленности стадии разряда по сравнению со стадией рекомбинац обратно пропорциональна току обмена второй стадии [уравнения ( и (45)]. При необратимости стадии удаления в рассмотренном здесь с чае неоднородной поверхности изменение перенапряжения обратно п порционально току [уравнение (57а)], а при заданном отношении $i'/i$ независимо от исходного значения $\eta_0$ [уравнение (58)]. Обратная проп циональность $(\partial\eta/\partial i')_i$ величине $i+i'$ приближенно выполняется и замедленной рекомбинации и в случае однородной поверхности [урав ние (47)], если заполнение $\theta$ не слишком близко к единице. При $\theta \approx$ как это следует из (47) и (48), величина $(\partial\eta/\partial i')_i$ должна резко возраст однако такое явление может наблюдаться только при приближении ве чины $i$ к значениям предельного тока рекомбинации. Если этот слу и реализуется на опыте [2], то только при очень больших величина т. е. в условиях, когда рассматриваемый метод изучения механизма п цесса уже не может быть использован.

## СРАВНЕНИЕ С ОПЫТНЫМИ ДАННЫМИ

В исследованных до сих пор системах (Ni, Fe в NaOH и HCl, Fe в NaOH ле отравления с помощью Pb и Hg) вблизи равновесного потенциала введении дополнительных количеств атомарного водорода наблю- ся сдвиг потенциала в отрицательную сторону (рост $\eta$), независимо способа введения атомарного водорода [1—3]. При переходе к более оким значениям $\eta$ величина сдвига при сохранении постоянства отно- ния $i'/i$ падает, доходит до нуля и меняет свой знак на обратный [2]. бенно ясно выражен переход к сдвигу потенциала в положительную рону в случае железа, отравленного Pb и Hg в щелочной среде; поло- тельный знак эффекта наблюдается и в случае железных электродов, которые нанесены тонкие слои Sn и Zn [3]. В этих опытах атомарный ород доставлялся на поверхность электрода диффузией через металл. предварительным данным С. Д. Левиной и Т. В. Калиш, сдвиг в поло- тельную сторону наблюдался и в случае действия свободного атомар- о водорода на поверхность Hg в HCl [1].

Как это явствует из вышеизложенного, наличие повышения $\eta$ при ствии атомарного водорода не может дать однозначных указаний о анизме процесса, так как такой знак эффекта можно ожидать как при омбинационном механизме удаления, так и при удалении электро- ической десорбцией в случае медленности второй стадии. Напротив, жение $\eta$, которое наблюдалось на всех до сих пор изученных электро- при достаточно высоких исходных значениях $\eta$, однозначно указы- т на электрохимическую десорбцию с замедленной первой стадией цесса. Переход от повышения $\eta$ при действии атомарного водорода онижению его по мере роста $\eta$ можно объяснить изменением отношения ду скоростью первой и второй стадий электрохимической десорбции мере роста $\eta$, которое возможно при определенных соотношениях между тоянными $k_1^0$, $k_2^0$ и $k_3^0$ (случай 2 в таблице). Объяснение это, однако, однозначно; такое же изменение знака можно ожидать в том случае, удаление атомарного водорода с поверхности электрода происходит аллельно по механизму электрохимической десорбции и рекомбина- нному механизму в связи с возрастанием удельного веса первого меха- ма по мере роста перенапряжения. В случае кислых растворов, по дан- , полученным в Институте физической химии АН СССР И. А. Багоц- и А. И. Оше, диффундирующий через металл атомарный водород ывает относительно небольшие изменения потенциала железного ктрода и после отравления его ртутью. Такой результат можно ожи- ь при рекомбинационном механизме удаления, если ток обмена второй дии достаточно велик по сравнению с током обмена первой. Однако чины такого различия механизма удаления в кислом и щелочном раство- для того же электрода неясны. Возможно, что, как это было пред- ожено И. А. Багоцкой [3], наблюдаемое различие объясняется иначе, менно, здесь сказывается худшая смачиваемость поверхности электрода тех же значениях $\eta$ кислыми растворами по сравнению со щелочными. плохой смачиваемости выходы из микротрещин, по которым проис- ит движение атомарного водорода к поверхности электрода, мо- оказаться блокированными пузырьками газа, вследствие чего ато- ный водород рекомбинирует раньше, чем он успеет перейти на стки поверхности, на которых происходит электрохимический про- .

Критерием правильности того или другого механизма может служить только знак эффекта, но и зависимость его величины от плотности ризующего тока; имеющийся опытный материал еще недостаточен окончательных выводов. В последнее время в Институте физической ии АН СССР И. А. Багоцкой и А. И. Оше удалось показать, что при

росте $i$ и сохранении постоянства величины $i/i'$ смещение потенциал железного, отравленного ртутью электрода, в положительную сторон под действием диффундирующего атомарного водорода в щелочном ра творе приближается к некоторому пределу, что находится в согласии уравнением (28). При этом было, однако, обнаружено, что в некоторы случаях при малых значениях отношения $i/i'$ $(\partial\eta/\partial i')_i$ по своей абсолю ной величине заметно превышает максимально возможное значение, кото рое получается из (28) в предположении, что $k_3^0 \gg k_1^0$. Объяснение тако превышения, по-видимому, невозможно без введения дополнительны предположений о механизме процесса выделения водорода; обсуждени этого вопроса целесообразно, однако, отложить, впредь до накоплени большего опытного материала. Вместо того чтобы измерять зависимост $\eta$ от $i'$ при постоянном $i$, можно было бы определять изменение $i$ пр постоянном $\eta$, т. е. величину $(\partial i/\partial i')_\eta$. Так как

$$\left(\frac{\partial i}{\partial i'}\right)_\eta = \left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_\eta \left(\frac{\partial \theta}{\partial i'}\right)_\eta, \qquad (61)$$

то величину $(\partial i/\partial i')_\eta$ легко найти для различных предложенных механиз мов из соответствующих значений $(\partial i/\partial\theta)_\eta$ и $(\partial\theta/\partial i')_\eta$. Как явствует и сопоставления уравнений (61) и (15), расчет величины $(\partial i/\partial i')_\eta$ проще чем расчет величины $(\partial\eta/\partial i')_i$; с экспериментальной стороны, однако определение изменений $\eta$ при постоянном $i$ удобнее, так как сохранени постоянства $i$ достигается более простыми средствами, чем сохранени постоянства $\eta$, требующего применения специальных «потенциостатиче ских» схем.

В недавно появившейся работе Геришера и Меля [6] такая потенцио статическая схема была использована для определения величины $(\partial i/\partial\theta)_\eta$ для случая электродов из Hg, Ag и Cu. Изменение $\theta$ достигалось при этом не введением дополнительных количеств атомарного водорода, а происхо дило во времени. А именно, на электрод накладывалось постоянное пере напряжение $\eta$ и измерялась зависимость тока от времени, протекшего после начала опыта. При истолковании полученных результатов предпо лагалось, что в начальный момент поверхность электрода свободна от ад сорбированного водорода и с течением времени заполняется им до степени покрытия, соответствующей стационарному состоянию при прохождении тока. Определение зависимости $i$ от времени $t$, протекшего после наложе ния поляризации, с помощью осциллографа, позволяет найти величину $(\partial i/\partial\theta)_\eta$ и сделать выводы о механизме реакции. Для случая Hg опыты немецких авторов подтвердили результаты, ранее полученные А. Н. Фрум киным и Бокрисом; в случае Ag и Cu они приходят к выводу, что удале ние водорода происходит по механизму электрохимической десорбции, причем на серебре стадия десорбции протекает быстрее стадии разряда, а на меди медленнее. Сопоставление скоростей первой и второй стадий у Геришера и Меля соответствует в трактовке, изложенной в данной работе, сопоставлению постоянных $k_1^0$ и $k_3^0$ в табл. 1. Выводы Геришера и Меля, вероятно, в основном правильны; мы бы хотели здесь сделать, однако, несколько критических замечаний по поводу как эксперимен тальной, так и теоретической сторон их работы. Правильность выводов Геришера и Меля зависит в первую очередь от правильности их основного допущения о состоянии поверхности электрода до включения поляризую щего тока. Геришер и Мель не останавливаются подробно на этом вопросе, но из приведенных ими данных (рис. 6) вытекает, что начальное состояние электрода соответствовало потенциалу, равному обратимому водородному в данном растворе (или несколько более отрицательному, чем последний). При таком потенциале покрытие поверхности электрода водородом в слу чае, например, меди, могло уже значительно отличаться от нуля, что долж-

было бы сказаться на результатах вычисления величины $(\partial i/\partial \theta)_\eta$ *. т этого обстоятельства повлиял бы на количественную, но не на каче-энную сторону выводов. Как показали, однако, расчеты, приведенные втором разделе настоящей работы, возможны и такие случаи, когда дионарное заполнение поверхности электрода при увеличении пере-ряжения не растет, а падает. В этом случае метод, используемый ецкими авторами, мог бы привести к значениям $(\partial i/\partial \theta)_\eta$, ошибочным ке по знаку. Мы отнюдь не утверждаем, что это действительно имело то в опытах Геришера и Меля, но принципиально возможность такого а зависимости $\theta$ от $\eta$ не исключена. При теоретической трактовке роса Геришер и Мель в случае электрохимической десорбции приме-эт те же соотношения, которые были использованы в [5], но с са-о начала пренебрегают реакциями 2 и 4 по нашему обозначению подобным же образом реакциями 2 и 6 для случая рекомбинационного ления), считая, что такое пренебрежение допустимо при $\eta > 150$ mV. действительности, значение $\eta$, при превышении которого можно пре-речь $v_2$, $v_4$ по сравнению с $v_1$, $v_3$, как это следует из уравнения (24), исит от отношений $k_2^0/k_3^0$ и $k_2^0/k_1^0$ и не может быть определено a priori.

Мы хотели бы сделать еще следующее замечание в связи с рассматри-эмой работой Геришера и Меля. Эти авторы предлагают называть реак-ю, которую мы называем «электрохимической десорбцией» (реакция 3), акцией Гориучи». Полностью признавая заслуги Гориучи, впервые азавшего на значение определения величины токов обмена для выясне-я механизма выделения водорода в развитии теории водородного пере-пряжения, мы все же считаем введение такого термина неправильным. ема удаления адсорбированного водорода, аналогичная реакции 3, ла впервые предложена Я. Гейровским **. Она была далее рассмотрена йдилем и Боуденом [15]. Значение реакции 3 для удаления водорода катодов при больших заполнениях подробно обсуждалось Н. И. Кобозе-м и Л. И. Некрасовым [16]. Указанные три работы появились до пер-й затрагивающей этот вопрос статьи Горнучи и Окамото [17], в которой и предложили для реакции название «электрохимический механизм». оследний термин Геришер и Мель справедливо считают слишком общим. рмин «электрохимическая десорбция», примененный впервые, по-види-ому, в работе П. Д. Луковцева и С. Д. Левиной [18], не имеет этого не-статка.

Введение термина «реакция Горнучи» нам кажется, кроме того, возмож-ым источником недоразумений, так как Горнучи и его сотрудники в дей-вительности принимают для выделения водорода на поверхности ртути целом механизм, существенно отличный от механизма, который считается авильным в настоящее время большинством исследователей, занимав-ихся этим вопросом, и который, в частности, подтверждается работой еришера и Меля. Согласно теории японских авторов, на поверхности утного катода реализуется равновесие между ионами $H^+$ (или молекулами $_2O$) и ионами $H_2^+$ в двойном слое, скорость же процесса определяется ско-остью разряда последних. По этому представлению емкость двойного слоя растворах кислот в области водородного перенапряжения при отрица-

* При не слишком отрицательных исходных значениях потенциала имеется кже опасность присутствия на электроде окисных пленок (хемосорбированного кис-рода), постепенное удаление которых при переходе к более отрицательным тенциалам также может привести к изменению $i$ во времени при постоянном $\eta$.

** Гейровский [13] принимал, что сначала происходит присоединение электрона адсорбированному атому H с образованием отрицательно заряженного $H^-$, который тем уже реагирует с $H_3O^+$, образуя молекулы $H_2$. В более поздних работах Горнучи его сотр. [14] также разбивают реакцию 3 на две стадии, однако в иной последо-тельности; предполагается, что сначала происходит образование молекулярного она $H_2^+$ из $H^+$ и $H_{адс}$, затем уже присоединяющего электрон. Нам кажется, что в на-оящее время еще нет достаточных оснований для той или другой детализации акции 3.

тельном заряде поверхности должна была бы в два раза превышать емкос
в растворах нейтральных солей, что противоречит опытным данным.

## ВЫВОДЫ

Выведены соотношения, определяющие изменение потенциала поляр зованного катода, на котором происходит выделение водорода в услови стационарного электролиза, при введении на его поверхность дополн тельных количеств атомарного водорода.

Показано, что при удалении водорода с однородной поверхности эле трода по механизму электрохимической десорбции при малых перенапр жениях $\eta$ следует ожидать повышения перенапряжения при введении ат марного водорода, если заполнение поверхности адсорбированным вод родом в условиях стационарного электролиза $\theta_s$ растет при увеличении При больших $\eta$ атомарный водород должен снижать $\eta$, если величина остается ниже определенного предела. При рекомбинационном механиз удаления атомарный водород всегда повышает $\eta$, при малых $\eta$ это повы ние обратно пропорционально току обмена второй стадии.

Полученные соотношения были сопоставлены с опытными данными.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
18.VII.1956

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Левина и Т. В. Калиш, ДАН, 109, 971, 1956.
2. И. А. Багоцкая, ДАН, 107, 843, 1956.
3. И. А. Багоцкая, ДАН, 110, 397, 1956.
4. M. Stackelberg, H. Bischoff, Zs. Elektrochem., 59, 467, 1955.
5. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 10, 568, 1937; Acta Phys. Chim. URS 7, 475, 1937.
6. H. Gerischer, N. Mehl, Zs. Elektrochem., 59, 1049, 1955.
7. В. Э. Паст и З. А. Иофа, ДАН, 106, 1050, 1956.
8. A. Hickling, F. Salt, Trans. Farad. Soc., 37, 450, 1941; Я. М. Колотыркин, Журн. физ. химии, 20, 667, 1946.
9. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941; 14, 1153, 1940.
10. А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 493, 194 Acta Phys. chim. URSS, 19, 1, 1944.
11. П. П. Долин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 1 907, 1940; Acta Phys. Chim., 13, 779, 1940.
12. J. O. M. Bockris, A. Azzam, Trans. Farad. Soc., 48, 145, 1952.
13. J. Heyrovsky, Rec. Trav. Chim. P. B. 46, 582, 1927; 44, 499, 1925.
14. G. Okamoto, Journ. Fac. Sci. Hokkaido Univ. 2, 116, 1938; I. Horuti, T. Keii, K. Hirota, Journ. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 2, 1, 195 J. Horiuti, там же 3, 52, 1954.
15. F. Bowden, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., (A) 120, 78, 1928.
16. Н. И. Кобозов, Л. И. Некрасов Zs. Elektrochem., 36, 529, 1930.
17. J. Horiuti, G. Okamoto, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo. 29, 223, 193
18. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 21, 599, 1947.

---

## STUDY OF THE MECHANISM OF ELECTROLYTIC HYDROGEN EVOLUTION BY TH METHOD OF INTRODUCING SUPPLEMENTARY AMOUNTS OF ATOMIC HYDROGE ON THE ELECTRODE SURFACE

*A. N. Frumkin (Moscow)*

### Summary

The experiments of Bagozkaya and of Levina and Kalish show that the hydroge overvoltage $\eta$ on a polarized cathode under conditions of stationary electrolysis at co stant current density changes on the introduction of supplementary amounts of atomi hydrogen on the electrode surface. A quantitative theory of this phenomenon is give using different assumptions concerning the mechanism of hydrogen evolution.

If the removal of adsorbed hydrogen atoms from a homogeneous electrode surface i accomplished through electrochemical desorption and the initial overvoltage is small a rise in the overvoltage on introduction of excess amounts of atomic hydrogen is to b expected, provided the stationary coverage of the electrode surface with adsorbed hydro gen $\theta_s$ increases with increasing $\eta$. At large initial values of $\eta$ a lowering of $\eta$ by exces amounts of atomic hydrogen must occur if under these conditions $\theta_s$, is less than $^1/_2$.

If the second stage of the hydrogen evolution consists in a recombination of H atoms a rise in $\eta$ must always occur. At small initial $\eta_s$ values this rise is inversely propor tional to the exchange current of the recombination stage.

These conclusions were compared with the experimental results quoted above.

# О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА МИКРОТВЕРДОСТИ К ИССЛЕДОВАНИЮ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

***В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович и Г. А. Корольков***

Исследование микротвердости является весьма чувствительным мето-м физико-химического анализа. Использование этого метода для изу-ния явления внутрикристаллической ликвации [1—3] показало высо-ю чувствительность его к незначительным изменениям состава по зерну ердого раствора. Метод микротвердости реагирует также и на образова-е мельчайших частичек второй фазы в зернах твердого раствора двух-зных сплавов (явление микрогетерогенизации) [4—11].

Особенно ценным этот метод может оказаться для изучения превра-ений в твердом состоянии (определение растворимости, эвтектоидные, ритектоидные и другие превращения), так как он представляет собой агоприятное сочетание исследования микроструктуры с определением ханического свойства (твердости) отдельных структурных составляющих лава.

Построение линий эвтектоидных или перитектоидных превращений, также линий ограниченной растворимости методом микротвердости осно-вается на строго определенном законе изменения состава данной фазы изменением состава сплава и соответствующего изменения ее микро-ердости [12].

В случае изучения растворимости метод микротвердости может с пехом конкурировать с микроскопическим методом, а также с методом нтгеноструктурного анализа, так как микроскопический анализ всегда ебует известной интерполяции, а рентгеноструктурный анализ в тех учаях, когда растворимость мала, дает ненадежные результаты; в слу-е же отсутствия изменения параметра решетки с изменением концен-ации раствора, рентгеноструктурный анализ вообще не может дать вета на вопрос, образуются или не образуются граничные твердые рас-оры в данной системе. Примером такого случая может служить система дмий — висмут, которая до последнего времени на основании данных нтгеноструктурного анализа считалась классической эвтектической си-емой с отсутствием ограниченной растворимости [13]. Однако с помощью тода твердости [14] и микротвердости [9] удалось показать, что в этой стеме при температуре эвтектики в кадмии растворяется до 5% висмута. алогичная картина наблюдается также в системе кадмий — олово 14]

Применение метода рентгеноструктурного анализа не оправдывает бя также в том случае, когда твердый раствор образуется в трехкомпо-нтной системе, и каждый из двух добавляемых компонентов изменяет стоянную решетки в противоположных направлениях.

Впервые метод микротвердости был успешно использован для изучения створимости титана в алюминии [15]. Позднее в работе [16] были вы-дены основные типы диаграмм «состав — микротвердость» для простей-го случая взаимодействия двух компонентов, позволяющие опреде-ть растворимость в твердом состоянии (рис. 1,*а*). Однако выведенные пы диаграмм «состав — микротвердость» не были экспериментально под-ерждены авторами этой работы.

При исследовании микротвердости кристаллов твердого раство[а] в двухфазных сплавах, мы столкнулись с явлением микрогетерогениза[ции] [4—11], которая приводит к увеличению микротвердости зерна твердо[го] раствора с увеличением содержания второго компонента в сплаве, ес[ли] вторая фаза тверже кристаллов твердого раствора, или уменьшению [—], если вторая фаза мягче кристаллов твердого раствора [8,9]. Для унич[то]жения влияния микрогетерогенности на микротвердость кристаллов тве[р]-

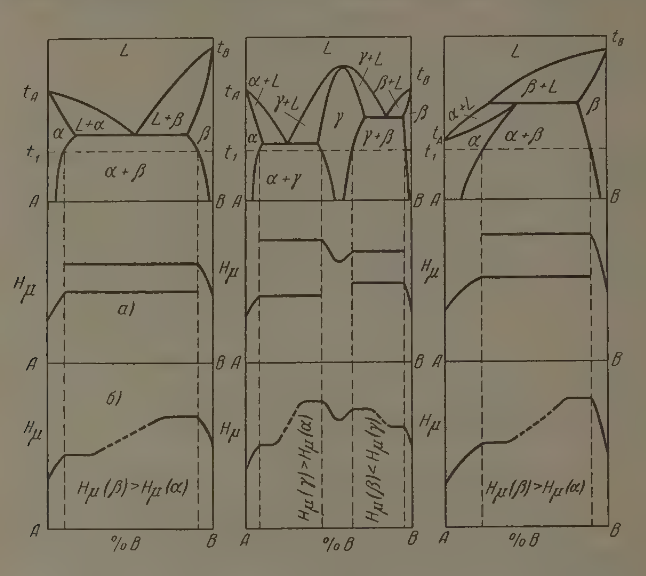



Рис. 1. Теоретические и реальные диаграммы «состав — микротвердость» для некоторых случаев взаимодействия компонентов.

дого раствора двухфазных сплавов, как показали наши опыты, потребо[вало]валось бы очень много времени. Например, в системе алюминий — мед[ь] для уничтожения влияния микрогетерогенности при 400°С потребовалос[ь] около 650 часов. В связи с уменьшением скорости диффузии при боле[е] низких температурах требуется еще большее время. Подробное изучени[е] момента перехода из однофазной в двухфазную область диаграммы состоя[ния] показало, что на некотором участке концентраций микрогетероген[ность] не оказывает влияния на микротвердость твердого раствора, иб[о] на этом участке концентраций образуется еще сравнительно мало частиче[к] второй фазы, гетерогенизирующих зерно твердого раствора. На рис. 2 в со[по]ставлении с равновесной диаграммой состояния алюминий — медь при[во]водятся зависимости микротвердости кристаллов твердого раствора о[т] состава сплава, полученные на одной и той же серии образцов, но с раз[]личным временем гомогенизации при 400°С.

Как видно из рис. 2, в системе алюминий — медь после 50 часов гомоге[]низации при 400° С и после 650 часов характер зависимости микротвер[]дости твердого раствора от состава в двухфазной области диаграммы су[]щественно различен. Однако горизонтальный участок на кривой состав — микротвердость α (рис. 2,а) после перехода из однофазной области в двух[]фазную достаточно велик (в системе алюминий — медь ~2%) и позволяе[т] отметить четкий излом, отвечающий границе насыщения сплава при дан[]ной температуре. Результат определения растворимости на серии образ[]цов, отогомогенизированных при 400°С в течение 50 часов такой же, ка[к]

на серии образцов, подвергавшихся гомогенизации в течение 650 часов …и той же температуре (точки $a_1$ и $a_2$ на рис. 2,*а* и 2,*б*).

Величина участка с одинаковой микротвердостью после сравнительно …долгой гомогенизации для данной системы остается приблизительно …инаковой при различных температурах и определяется величиной …дельного объема второй фазы (чем …льше удельный объем второй фазы, …м этот участок короче) и степенью дисперсности (чем больше степень …исперсности, тем он длиннее). Опы…, проведенные на ряде различных …стем, показывают, что интервал …онцентрации с постоянной микро…ердостью после перехода из одно…азной области диаграммы состоя…ия в двухфазную достаточно велик, …тобы определить с большой точ…остью границу насыщения. В табл. 1 …риводятся интервалы концентра…ий с постоянной микротвердостью …ля различных бинарных систем пос…е сравнительно кратковременной …омогенизации (недостаточной для …ничтожения влияния микрогетеро…енности на микротвердость).

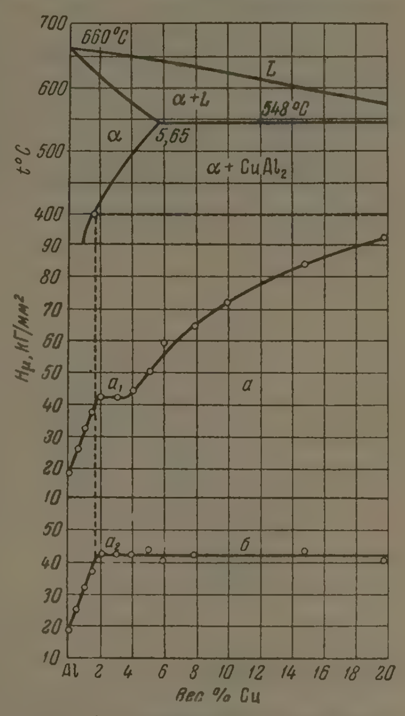



Рис. 2. Зависимость микротвердости кристаллов твердого раствора от состава сплава в системе алюминий — медь: *а* — после 50 часов гомогенизации, *б* — после 650 часов гомогенизации.

На основании этого предложены …реальные» диаграммы «состав — …икротвердость», учитывающие яв…ение микрогетерогенизации твер…ого раствора в двухфазных спла…ах (рис. 1,*б*).

Учитывая эти диаграммы, нет …еобходимости проводить отжиг в …ечение больших промежутков вре…ени с целью получения теоретиче…ских зависимостей, выведенных в …аботе [16]. Достаточно вести иссле…дование вблизи линии ограниченной …астворимости, в двухфазной об…ласти, так как приблизительное положение этой линии намечается уже …ри микроскопическом исследовании этих же шлифов.

Таблица 1

| Система | Интервал концентраций, вес. % | Температура*, °С | Работа |
|---|---|---|---|
| Al—Cu | 2,1 | 20, 350, 400, 450, 500 | [8] |
| Al—Si | 2,2 | 20, 500 | [9] |
| Al—Zn | 4,1 | 20, 200 | [9] |
| Cd—Sn | 2,1 | 20, 100, 130, 170 | [9] |
| Cd—Bi | 2,4 | 20, 100, 130 | [9] |
| Al—Sn | 2,2 | 20 | [7] |
| Sn—Sb | 5,3 | 20 | [7] |

* Имеются в виду температуры, для которых были построены изотермы состав — микротвердость α.

Применение указанных схем вполне оправдано с точки зрения равновесия, ибо сплавы двухфазной области диаграммы состояния, после сравнительно небольшого отжига находятся в равновесном состоянии по составу, а необычный ход кривых микротвердости в этом случае объясняетс особым структурным распределением второй фазы.

Поясним эту мысль. Зерно твердого раствора с субмикроскопическим частичками второй фазы, распределенными внутри него, представляе собой неравновесную в структурном отношении и, следовательно, термодинамически неустойчивую систему. Однако состав твердого раствора бе этих субмикроскопических частичек второй фазы является равновесным т. е. концентрация его отвечает концентрации сплава, предельно насыщенного при данной температуре, и общее количество второй фазы соответствует правилу рычага для данного сплава согласно диаграмме состояния в чем можно легко убедиться, анализируя данные, представленные табл. 2.

Таблица 2

| Система | Температура, °C | Метод микротвердости | Метод рентгеноструктурного анализа |
|---|---|---|---|
| Al—Cu [8] | 450 | 2,85 | 2,80 [17] |
| | 50 | 4,0 | 4,0 [17] |
| Al—Zn [5] | 20 | 2,0 | 2,0 [17] |
| | 200 | 12,0 | 12,6 [17] |
| Al—Si [9] | 20 | 0,05 | 0,02 [17] |
| | 500 | 0,8 | 0,8 [17] |
| Al—Ti [15] | 500 | 0,8 | 0,05 [17] |
| Al—Ta [11] | 20 | 0,16 | 0,15 [11] |

Поэтому наличие микрогетерогенности нисколько не мешает нам построить равновесную кривую ограниченной растворимости, измеряя микротвердость кристаллов твердого раствора сплавов, у которых микрогетерогенность не влияет на нее. При использовании метода микротвердост для построения равновесных линий ограниченной растворимости при подготовке сплавов важно только, чтобы они были равновесными с точк зрения диаграммы состояния и неважно достижение равновесия с точк зрения структуры. Для иллюстрации пригодности указанных схем табл. 2 приводятся результаты определения растворимости методом микротвердости для различных систем ([8], [9], [15] [11]) в сопоставлении данными рентгеноструктурного анализа ([17], [11]).

Описанные закономерности могут быть использованы также для построения поверхностей ограниченной растворимости в трехкомпонентны системах. Впервые метод микротвердости был успешно использован трехкомпонентной системе для изучения растворимости хрома и циркония в меди при разичных температурах [10].

Для построения поверхностей ограниченной растворимости в тройно системе могут служить изотермы состав — микротвердость кристалло твердого раствора α для нескольких политермических разрезов, пересекающих область твердого раствора. При этом вертикальные разрезы могу быть практически любые, лишь бы они проходили через границу растворимости. В случае реальных квазибинарных сечений получается картина аналогичная таковой в обычной бинарной системе. Изотермы состав — микротвердость имеют такой же вид и в случае использования разрезов проходящих через конноды, характеризующие равновесие исследуемо фазы с другой фазой двухфазной области, так как в этом случае соста исследуемой фазы при переходе из однофазной области в двухфазную остается постоянным и равен концентрации сплава, предельно насыщенного при данной температуре.

В тех случаях, когда разрез не проходит через соответствующую кон-ду, также удается наметить точку перегиба и, тем самым, сделать заклю-ние о предельной растворимости. Однако на кривой зависимости микро-ердости кристаллов твердого раствора от состава не будет горизонталь-ого участка кривой при переходе из однофазной области в двухфазную, к как состав кристаллов α в этом случае будет переменным.

В этом случае с изменением состава сплава по разрезу концентрация вновесного твердого раствора будет расти или падать (в зависимости кривизны поверхности растворимости и соответствующего отклонения ртикального разреза от конноды в ту или другую сторону); в соответ-ствии с этим будет меняться и микротвердость кристаллов твердого рас-вора.

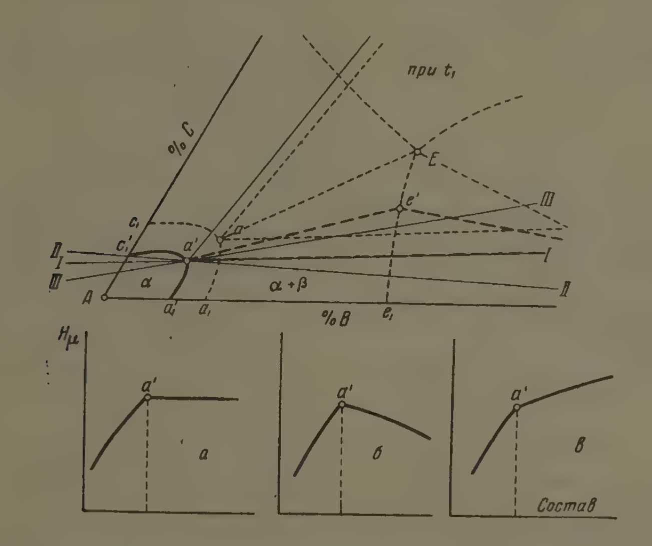



**Рис. 3. Типовые зависимости микротвердости от состава при отклонении политермического разреза от конноды в ту или иную сторону.** *а* — для разреза I—I (коннодного), *б* — для разреза II — II, *в* — для разреза III—III

Типовые зависимости микротвердости, получающиеся при соответст-ующих отклонениях от коннод, приведены в виде схемы на рис. 3. Эти ависимости относятся к тем участкам концентраций, после перехода из днофазной области диаграммы состояния в двухфазную, на которых икрогетерогенность не сказывается на микротвердости кристаллов твер-ого раствора. Очевидно, при дальнейшем изменении состава сплава по оответствующему разрезу после сравнительно кратковременной гомоге-изации на результаты измерения микротвердости зерен твердого раствора удет влиять микрогетерогенность и характер зависимости ее от состава удет сложнее. В тех случаях, когда отклонение от конноды ведет к умень-ению концентрации твердого раствора, как показано на рис. 3,*б* для азреза II — II, на кривой состав — микротвердость получается очень езкий излом, так как в данном случае с удалением от точки предельного асыщения по разрезу при данной температуре концентрация равновесного вердого раствора уменьшается и в соответствии с этим микротвердость адает.

Последнее обстоятельство раскрывает перед нами возможность по ривым микротвердости характеризовать разрезы с точки зрения их

ориентации относительно соответствующих коннод, что является прево[сходным] дополнением к данным термического анализа при исследовани[и] трехкомпонентной системы.

По мере приближения разрезов к соответствующим двойным система[м] интервал кристаллизации двойных эвтектик или перитектик сужается, [и] коннодные треугольники вырождаются в прямые [18]. В соответстви[и] с этим отклонение положения разрезов от коннод по мере приближения к двойным системам в меньшей степени сказывается на характере кривых «состав — микротвердость α».

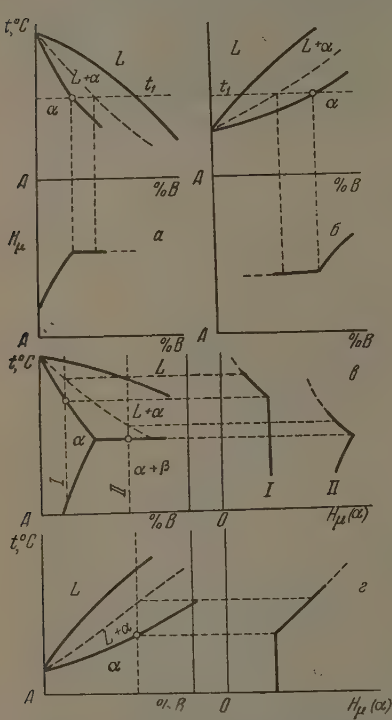



Рис. 4. Возможные зависимости микротвердости от состава и микротвердости от темпертауры при переходе через линию солидус.

Метод микротвердости можно также с успехом использовать для построения солидуса двойных и тройных систем. При этом следует учитывать, что при переходе через солидус на некотором участке концентраций (или температур), определяемом линией начала линейной усадки, сплавы остаются в твердо-жидком состоянии [14, 19, 20]. Исследование можно вести как с помощью изотерм, так и с помощью политерм микротвердости. Построение солидуса с помощью изотерм микротвердости основано на том же принципе, что и определение растворимости в твердом состоянии (рис. 4,*а*, *б*). Построение солидуса с помощью политерм основано на том, что: 1) при исследовании закаленных сплавов, лежащих в пределах однофазной области, микротвердость кристаллов твердого раствора с увеличением температуры закалки остается постоянной вплоть до линии солидус, а при переходе сплава в твердо-жидкое состояние микротвердость уменьшается или увеличивается в зависимости от характера взаимодействия компонентов сплава (рис. 4,*в*, *г*); 2) при построении политерм микротвердости сплавов, лежащих в двухфазной области диаграммы, характер зависимости микротвердости от температуры (имеется в виду температура закалки) в твердом состоянии определяется линией ограниченной растворимости, и в твердо-жидком состоянии — линией солидус, что позволяет на политерме микротвердости наметить точку перелома, отвечающую линии солидус *. Типовые схемы зависимостей микротвердости при построении солидуса, выведенные, исходя из принципов непрерывности и соответствия Н. С. Курнакова [12], представлены на рис. 4. Эти же самые схемы справедливы для квазибинарных и коннодных, а также близких к ним разрезов в тройных системах.

Изложенные положения нашли свое экспериментальное подтверждение при исследовании двойных диаграмм состояния систем, указанных в табл. 1 и 2, и тройных диаграмм состояния Cu — Cr — Zr [10], Al — Mn — Ti, Al — Fe — Ti, Cu — Al — Ti, Cu — Zn — Sn, Al — Mg — Si и др.

* В этом случае точка лежит на линии нонвариантного равновесия (эвтектического или перитектического)

В заключение авторы считают своим долгом с благодарностью вспом-…ъ академика Георгия Григорьевича Уразова за то внимание и интерес, …орые были им проявлены к настоящей работе.

## ВЫВОДЫ

1. На основании анализа экспериментального материала по зависи-…стям микротвердости кристаллов твердого раствора от состава сплава …войных и тройных системах сделано физико-химическое обоснование …зможности использования метода микротвердости для определения гра-…ц фазовых областей при структурном неравновесии исследуемой фазы, …торое отличается наличием субмикроскопических частиц второй фазы.

2. Предложены и экспериментально подтверждены реальные диаграм-… «состав — микротвердость» для различных случаев взаимодействия …мпонентов.

Академия наук СССР
Институт металлургии им. А. А. Байкова
Институт цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина
Москва

Поступила
6.VIII.1956

## ЛИТЕРАТУРА

. А. А. Бочвар и О. С. Жадаева. Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 419, 1947.
. Д. А. Петров и Л. А. Райковская, Труды Московского Авиационного технологического института, вып. 7, М., 1949.
. Д. А. Петров, Вопросы теории сплавов алюминия, Металлургиздат, 1951.
. А. А. Бочвар и О. С. Жадаева, Изв. АН СССР, ОТН, № 10—11, 108, 1945.
. А. А. Бочвар, Технология металлов, Сборник научных трудов Минцветметзолото, Металлургиздат, 1947.
. А. М. Корольков и Э. С. Каданер, ДАН, 24, 120, 1950.
. А. М. Корольков и Э. С. Каданер, Сборник трудов конференции по микротвердости, 1949.
. В. М. Глазов, Г. А. Корольков и Ю. Д. Чистяков, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 143, 1955.
. В. М. Глазов, Г. А. Кролькова и Ю. Д. Чистяков, Изв. АН СССР, ОТН, № 12, 131, 1955.
. В. М. Глазов, М. В. Захаров и М. В. Степанова, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 162, 1956.
. В. М. Глазов, М. В. Мальцев и Ю. Д. Чистяков, Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 131, 1956.
. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, изд.4, АН СССР, 1940.
. М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 1, Металлургиздат, 1940.
. И. И. Новиков, Технология цветных мталлов, Сборник трудов Минцветметзолото и ВНИТОМ, № 23, 16, Метуллургиздат, 1952.
. H. Bückle, Metallforschung, № 1, 437, 1946.
. С. А. Погодин, Л. М. Кефели, и Е. С. Беркович, Изв. СФХА, XVII, 868, 1949.
. L. Mondolfo, Metallography of aluminium alloys, London, 1943.
. Д. А. Петров, Тройные системы, АН СССР, М., 1953.
. И. И. Новиков, Научные работы студентов горно-металлургических институтов Москвы, 113, М., 1949.
. А. А. Бочвар и И. И. Новиков, Технология цветных металлов, Сборник трудов Минцветметзолото и ВНИТОМ, № 23, 5, Металлургиздат, 1952.

---

## APPLICABILITY OF THE METHOD OF MICROHARDNESS TESTING TO INVESTIGATION OF BINARY AND TERNARY EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF METALLIC SYSTEMS

*V. M. Glasov, V. N. Vigdorovitch* and *G. A. Korol'kov* (*Moscow*)

Summary

In this work the problem of the applicability of the method of microhardness, testing … investigating phase changes in metallic alloys in solid state as well as when conver-…ng from the solid into liquid state, is considered.

A physical-chemical foundation of the possibility of using this method for the purposes …entioned above is given, when there is no structural equilibrium in alloys of two-…ase field of diagram.

Based on the analyses of experimental data actual diagrams of consistence-micro-…rdness or the crystals of solid solution are offered, the mentioned structural non-…uilibrium being taken into consideration.

---

# МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

## ИНТЕГРИРУЮЩИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ДОЗИРОВКИ ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ

*К. В. Чмутов, В. А. Прохоров и Н. Г. Алексеев*

Для введения в реагирующую систему определенного количества лучистой энергии в области видимого спектра, инфракрасной его части или рентгеновского излучения обычно пользуются каким-либо стандартным источником и дозировку производят по времени.

Во многих случаях, например при проведении фотохимических процессов, исследования свойств фотоматериалов, в радиационной химии, рентгенодиаскопии и т. п., удобнее использовать приборы, позволяющие автоматически ограничивать дозу энергии, получаемую от источника.

Датчиками в подобных интегрирующих устройствах могут служить вакуумные и вентильные фотоэлементы [1,2] фотосопротивления, счетчики ионизирующих излучений и другие приборы, меняющие свои электрические свойства под действием радиации.

В настоящей статье описана схема прибора для дозировки светового излучения с фотосопротивлением как наиболее простая и компактная (рис. 1).

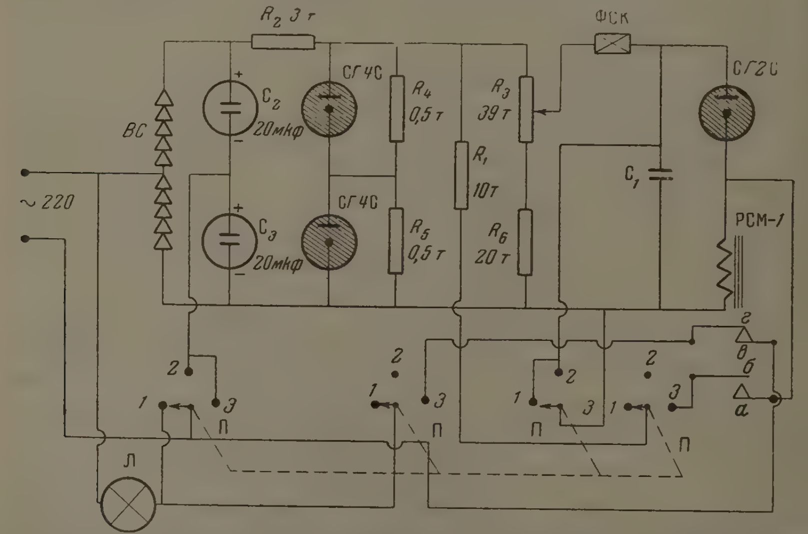



Рис. 1. Схема интегрирующего устройства. *ВС* — выпрямительный селеновый столбик; *СГ4С* и *СГ2С* — стабиловольты; $C_1$ — конденсатор, $C_2$, $C_3$ — электролитические конденсаторы; *ФСК-1* — фотосопротивление; *РСМ-1* — реле; *П* — переключатель; $R_3$ — потенциометр; $R_1$, $R_2$, $R_4$, $R_5$, $R_6$ — сопротивления

Напряжение сети 220 V выпрямляется селеновым столбиком *ВС*, включенным по схеме удвоения напряжения, и стабилизируется при помощи двух стабиловольтов *СГ4С*. Включение источника света *Л* или механизма затвора осуществляется переводом переключателя *П* (счетверенный переключатель) в положение *3*. Одновременно

…им замыкается цепь зарядки конденсатора $C_1$ выпрямленным напряжением через …сопротивление *ФСК-1*.

Проводимость фотосопротивления, а следовательно, и скорость зарядки конден…ора $C_1$ зависят от силы света. Когда напряжение на конденсаторе достигнет потен…ла зажигания стабиловольта *СГ2С*(105 V), конденсатор разрядится через него.

При этом через обмотку реле *РСМ-1* пройдет ток и реле притянет якорь. Контак…и реле *а—б* замкнется цепь блокировки и реле будет удерживать якорь, получая …ание через сопротивление $R_1$. Контактами реле *в—г* будет включена цепь источника …та.

При переключении *П* в положение *2* обрывается цепь блокировки реле и оно …ускает якорь. Источник света при этом не будет включен, так как цепь будет разор…а контактами переключателя. При переключении *П* в положение *1* источник будет …ючен, а схема реле отсоединена от сети.

Последнее удобно в том случае, если устройство используется, например, для …опечати.

Подбор чувствительности схемы применительно к плотности исследуемой среды …типу фотоматериала производится изменением зарядного напряжения при помощи …енциометра $R_3$ в пределах от 110 до 300 V. Время экспозиции при этом же потоке …чистой энергии изменяется в 5—6 раз. Если этот диапазон изменения недостаточен, … можно увеличить, изменяя емкость конденсатора $C_1$; экспозиция уменьшается …уменьшением емкости. Для увеличения чувствительности и сокращения экспози…и можно применить несколько параллельно соединенных фотосопротивлений, при …овии, что их темновые токи малы. Конденсатор $C_1$ должен быть хорошего качества, …бумажной изоляцией.

Схема будет работать при замене фотосопротивления *ФСК-1* на сопротивление *…К-М* чувствительное к рентгеновским лучам, или на таллофидное сопротивление, …и исследование ведется в инфракрасной части спектра.

Для интегрирования потока энергии в течение длительного времени, в схему …ез контакты реле *в—г* включается электромеханический счетчик, а контакты *а—б* …ключаются от цепи блокировки и подключаются к конденсатору $C_1$ для полной его …рядки после срабатывания реле. В этом случае электромеханический счетчик …дет отсчитывать порции получаемой энергии произвольно длительное время.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
22.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

Д. Маркус и В. Цолюф, Технические применения электронноламповых схем. ИИЛ, 1954.
С. В. Свечников, Журн. техн. физики, 23, 1953.

---

## AN INTEGRATING DEVICE FOR DOSING RADIATION ENERGY

***K. V. Chmutov, V. A. Prokhorov*** **and** ***N. G. Alekseev*** *(Moscow)*

Summary

An integrating device has been described for dosing radiant (light, infrared and γ-…antum) energy. Current passing through a photoresistance under the action of light …arges a condensor. When the voltage reaches the ignition potential of a voltage stabi…er the condensor discharges and the discharging current through a relay turns on the …iation source. The sensitivity of the device is regulated with the aid of a potentiometer …d by varying the capacity of the condensor. The device may be used for dosing radia…on over long time periods.

## ДИСКУССИЯ

# О СТАТЬЕ А. В. СТОРОНКИНА «КРИТИКА НЕКОТОРЫХ ПРИНЦИПОВ И ПОНЯТИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА» [1

**В. Я. Аносов**

В статье [1] А. В.Сторонкин дает критику основных принципов и понятий физико химического анализа, а именно: принципов непрерывности и соответствия понятия о сингулярной точке, а также о фазе. Вся критика его основана на новом вводимом им понятии фазы, и если отбросить это понятие, то падет и вся его критика.

### О ФАЗАХ

Прежде всего в своей работе А. В. Сторонкин останавливается на уточнении понятия фазы, так как, по его мнению, это понятие в настоящее время употребляется не вполне правильно. Он возражает против установившегося в последнее время отождествления понятий раствора и фазы переменного состава. Для правильного, с его точки зрения, определения термина фазы, он вводит понятия частного и общего уравнения фазы. Под частным уравнением фазы подразумевается уравнение, дающее зависимость между термодинамическими свойствами и параметрами состояния фазы при условии ее сосуществования с какой-либо другой фазой. Под общим уравнением фазы подразумевается уравнение, дающее зависимость между термодинамическими свойствами и параметрами состояния фазы как при условиях, при которых данная фаза сосуществует с другими фазами, так и при условиях, когда из данной фазы не могут образоваться другие фазы*. Из общего уравнения фазы могут быть получены частные уравнения: последние выводятся из системы уравнений, в состав которой входят общее уравнение фазы и уравнений, выражающих условия ее сосуществования с другими фазами. Исходя из этих определений, после некоторых рассуждений дается следующее определение понятия фазы:

а) «фазой при условиях, отличных от условий ее сосуществования с другими фазами, называется индивидуальное вещество или раствор, термодинамические свойства которого описываются одним общим уравнением фазы;

б) фазой при условии ее сосуществования с одной или несколькими фазами называется индивидуальное вещество или раствор, термодинамические свойства которого описываются одним частным уравнением фазы».

Далее он приводит еще одно определение, которое мы также приводим дословно: «Фазой, сосуществующей с одной или несколькими фазами, называется совокупность телесных комплексов, имеющих одинаковый химический состав и описываемых одним и тем же частным уравнением фазы».

Как видно из этих определений, они не просто являются новыми определениями, но А. В. Сторонкин термином «фаза» обозначает новое понятие, не совпадающее с тем понятием фазы, которым оперируем мы.

Полагаем, что А. В. Сторонкин считает необходимым, чтобы понятия вводились не произвольно, а выводились из существа дела. Не будем оспаривать это положение, но в дополнение к нему выдвинем другое: определение понятий в данной отрасли знаний должны образовывать стройную логическую систему. Вот как раз этому требованию определения, данные А. В. Сторонкиным, понятиям фазы и уравнениям фазы ни в коей мере не удовлетворяют. В самом деле, уравнение фазы определяется через фазу, а фаза через уравнение фазы. Таким образом система определений, предложенная А. В. Сторонкиным, образует то, что в логике известно под именем порочного круга, а потому ничего не определяет**.

Не надо думать, что этот ложный круг может быть устранен заменой термина «уравнение фазы» каким-либо другим словесным сочетанием; дело обстоит здесь значительно

* Мы здесь даем определение частного и общего уравнения фазы почти дословно, стараясь быть возможно ближе к определениями, данным А. В. Сторонкиным.

** Что бы мы сказали, если бы, например, в учебнике аналитической геометрии нашли такое определение эллипса: эллипс — кривая, определяемая уравнением эллипса. Причем это уравнение даже не было приведено.

Я здесь говорю о понятиях, а не о терминах: замена термина «уравнение фазы» другим вряд ли поможет.

ке. Всякий, кто читал более или менее внимательно курс термостатики Ван-дер-льса и Констама [2], не мог не заметить, как авторы постепенно подходят и к поня-фазы, к которому они возвращаются несколько раз, и к понятию уравнение ы. Это зависит от того, что авторы хотели ввести в определение понятие «фазы» ятие «уравнение фазы», а определить последнее понятие без первого невозможно.

Видимо, определяя понятие фазы с помощью указания фазы, А. В. Сторонкин л в виду легкость обобщения понятия фазы, которое приводит к понятию фазы еменного состава. Действительно, исходя из определения А. В. Сторонкина, это лать очень легко. Но посмотрим, к какому выводу приводит это определение.

Итак, фазой переменного состава, по А. В. Сторонкину, называется раствор, тер-динамические свойства которого описываются одним уравнением фазы (общим или тным в зависимости от обстоятельств). Еще Вегшейдер указал на то, что, перемножив внения фаз*, мы получаем уравнение, описывающее обе фазы, т. е. получаем при м уравнение, описывающее термодинамические свойства обеих фаз. На это указы-от Ван-дер-Ваальс и Констам ([2], стр. 165), добавляя, что они вполне согласны Вегшейдером в том, что подобные расширения приносят мало пользы. Приносят ли пользу, или нет, это другое дело; но если мы приняли определение фазы перемен-го состава, данное А. В. Сторонкиным, мы должны неминуемо признать, что указан-е две фазы на самом деле лишь одна фаза, так как термодинамические свойства опи-ваются лишь одним уравнением (произведением обоих уравнений фаз). Можно азать, что при подобном перемножении мы получаем уравнение, представляющее бой некоторое произведение, равное нулю, что означает лишь то, что множители отдельности могут равняться нулю. Это не совсем так: с чисто математической точки ения такое перемножение уравнений следует рассматривать как образование из двух ивых одной, представляющей собой совокупность двух взятых. На такой общей ивой есть особенность, которых не было на взятых кривых, — это точка пересече-я. Мало того, это точка пересечения является узловой точкой. В самом деле, сть имеем две кривые, описываемые уравнениями

$$f(x, y) = 0,$$
$$\varphi(x, y) = 0;$$

сть $(x_0, y_0)$ их точка пересечения. Перемножением их получаем уравнение общей ивой

$$F(x, y) = f(x, y)\,\varphi(x, y) = 0$$

стные производные этого выражения

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x}\varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial x} f$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial y}\varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial y} f.$$

ли подставим в эти выражения вместо $x$ и $y$ соответственно $x_0$, $y_0$, то увидим, что и обратятся в нули (так как $f(x_0, y_0) = \varphi(x_0, y_0) = 0$), а это является критерием того, о точка $(x_0, y_0)$ является двойной точкой кривой $F(x, y) = 0$; если точка $(x_0, y_0)$ являет-точкой пересечения кривых $f(x, y) = 0$ и $\varphi(x, y) = 0$, то она не может быть изолиро-нной точкой кривой.

$F(x, y,) = 0$, поэтому будет узловой точкой этой кривой**.

Таким образом мы можем прийти к странному выводу о том что две любые фазы, пример две полиморфные модификации, являются лишь одной фазой и, чтобы до-зать это, достаточно перемножить их уравнения.

Могут сказать, что произведение двух уравнений, как выражение сложной кривой, разованной из двух первоначальных кривых, применяют в области физико-химиче-ого анализа. Но там это не может привести к таким неправильным выводам, так как и этом руководствуются столь мощным сдерживающим критерием, каким является инцип соответствия.

Итак, приходится прийти к следующему выводу: определение понятия фазы и авнения фазы, данное А. В. Сторонкиным, заключают в себе порочный круг и в при-нении к понятию фазы переменного состава может привести к явно неправильным водам.

---

* При таком перемножении надо, чтобы оба уравнения были взяты в неявной рме.

** Если кривые $f(x, y) = 0$ и $\varphi(x, y) = 0$ имеют в точке $(x_0, y_0)$ общую касательную, эта точка будет или точкой возврата (если эти кривые не продолжаются за нее, но да она должна быть точкой прекращения на этих кривых) или точкой самоприкосно-ния.

Определения понятия фазы переменного состава, данные в «Сборнике термин[олo-]
гии физико-химического анализа» [3] (термин № 3): фаза переменного состава — [фаза,]
непрерывно меняющая свой состав при непрерывном изменении параметров сист[емы,]
тоже надо признать неудовлетворительным. Более удовлетворительно, с нашей т[очки]
зрения, следующее определение: фаза переменного состава — совокупность всех [фаз,]
могущих быть образованными из данной фазы путем прибавления к ней одного [или]
нескольких компонентов данной системы при постоянной температуре и давл[ении,]
если же при этом не происходит распада фазы. Если же температура или давл[ение]
при этом не оставались постоянными, то после приведения к начальным услов[иям]
полученная фаза должна быть смешиваема с исходной. Мы не утверждаем, что [это]
совершенное определение, но, кажется, в настоящее время мы не имеем ничего лучш[его].
А для фазы в обычном смысле этого слова приходится вернуться к тому же сборни[ку]
(термин № 2): фаза — совокупность гомогенных частей термодинамической сист[емы,]
одинаковых по всем термодинамическим** свойствам, не зависящим от массы [(или]
вся термодинамическая система, если она гомогенна).

## О ПРИНЦИПЕ НЕПРЕРЫВНОСТИ

Принцип непрерывности был сформулирован Н. С. Курнаковым ([5] стр. 41[...]
и во многих других местах книги). Но, как вполне правильно заметил А. В. Ра[...]
ский ([6], стр. 361), он обычно молчаливо применяется вообще при физико-хи[ми-]
ческих исследованиях. Как указывает Н. С. Курнаков ([5], стр. 24, 23), многие ис[сле-]
дователи руководствовались идеей непрерывности, а Д. П. Коновалов уже гов[орил]
о законе непрерывности. Однако лишь Н. С. Курнаков сформулировал его в че[т-]
[кой] форме. В настоящее время этот принцип следует формулировать так: при непреры[вном]
изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фа[з]
изменяются непрерывно.

А. В. Сторонкин указывает на то, что утверждение об отсутствии исключени[й из]
этого принципа приводится бездоказательно. По этому поводу считаем нужным у[ка-]
зать, что нам неизвестно ни одно исключение из этого принципа, если только он п[ри-]
меняется правильно. Возражения А. В. Сторонкина сводятся к двум пунктам ([...]
стр. 210):

1) физико-химический принцип непрерывности нельзя рассматривать как сл[ед-]
ствие геометрического принципа непрерывности;

2) распространение принципа непрерывности на особые точки диаграмм «состав[—]
свойство», отвечающие недиссоциирующим определенным соединениям, является [не-]
законным. Вывод о том, что указанные особые точки принадлежат двум ветвям од[ной]
и той же кривой, является неправильным и противоречит физико-химическому смыс[лу].

Первый пункт, с нашей точки зрения, совершенно тривиален, но это не мен[яет]
положения: то, что физико-химический принцип непрерывности не является следств[ием]
какого бы то ни было геометрического принципа, еще не делает первый ошибочн[ым].

Со вторым же пунктом мы никак не можем согласиться. В самом деле, А. В. С[то-]
ронкин приводит такой пример: пусть вещества $A$ и $B$ образуют недиссоциирован[ное]
в данных условиях соединение $AB$; тогда растворы $A+AB$ и $AB+B$ имеют качестве[нно]
различные химические составы, хотя все эти растворы могут быть получены смешен[ием]
веществ $A$ и $B$. Все это, конечно, правильно; но это, как мы сейчас покажем, не про[ти-]
воречит принципу непрерывности. Однако сначала выясним самое понятие непрер[ыв-]
ности. Под непрерывной функцией понимают такую функцию, которая приним[ает]
бесконечно малое приращение, когда независимая переменная принимает бесконе[чно]
же малое приращение. При применении этого понятия к явлениям природы след[ует]
термин «бесконечно малое» заменить термином «очень малое», чтобы не впасть в про[ти-]
воречие с атомно-молекулярной теорией. Мы, работники в области физико-хими[че-]
ского анализа, понимаем непрерывность только в указанном выше смысле. Пред[ста-]
вим себе два сосуда, каждый из которых вмещает по 1 *т* вещества $AB$, но в первом [со-]
суде, кроме того, имеется 1 *мг* вещества $A$, а во втором 1 *мг* вещества $B$. Пере[йти]
от содержимого первого сосуда к содержимому второго можно путем прибавле[ния]
к первому очень небольшого количества вещества $B$; но при этом все свойства наш[его]
раствора*** изменяются тоже на очень малую величину. Таким образом, мы, так с[ка-]
зать, проходим через химическое соединение $AB$, не нарушая непрерывности. Прав[да,]
производные величины свойства по концентрации претерпевают при этом разр[ыв;]
но этот разрыв и есть признак особых в математическом смысле точек (кратных и уг[ло-]
вых). Таким образом критика принципа непрерывности А. В. Сторонкиным не достиг[ает]
цели. Если же он под непрерывностью понимает что-либо отличное от указанного на[ми,]
то мы должны сказать, что он критикует неправильно приписанные нам воззрен[ия].

---

* См. еще сборник терминология термодинамики [4], термин № 12.

** Мы позволили себе прибавить слово «термодинамическим», которое в указ[ан-]
ных сборниках отсутствует, что является серьезным недосмотром.

*** В том числе и его молекулярное строение.

## О ПРИНЦИПЕ СООТВЕТСТВИЯ

Принцип соответствия в настоящее время формулируется в общем виде следующим азом ([7], стр. 517): каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в новесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ. С такой мулировкой принципа соответствия А. В. Сторонкин согласен, но он не согласен екоторыми выводами из частной формулировки этого принципа при его применении нализу диаграмм плавкости ([7], стр. 349); эта формулировка сводится к тому, «число кривых», из которых состоит ликвидус диаграммы состояния, равно числу рдых фаз, кристаллизующихся из жидкости, т. е. на диаграмме состояния каждой рдой фазе отвечает своя кривая температур начала кристаллизации. А. В. Сторон- правильно указывает, что истолкование частной формулировки принципа соотствия зависит от смысла понятия фазы. Если фазу понимать в смысле А. В. Сторона, т. е. в системе $A—B$, в которой образуется недиссоциированное химическое динение $AB$, растворы от компонента $A$ до соединения $AB$ и от этого соединения компонента $B$ считать разными фазами, то принцип в такой формулировке и неправен. Но мы, как это было показано ранее, не можем согласиться с таким понимам фазы переменного состава. Отсюда следует, что мы не можем согласиться и с утждением А. В. Сторонкина о неправильности частной формулировки принципа тветствия. Мы считаем и продолжаем считать, что растворы вещества $AB$ в вещеах $A$ и $B$ одной и той же фазой, и следовательно, согласно принципу соответствия окупность точек на диаграмме, отвечающих началу кристаллизации $AB$, должны азовать две части одной и той же кривой. Так как в настоящее время сингулярной кой в физико-химическом анализе называется точка, которая является особой с георической точки зрения* и, кроме того, удовлетворяющей требованию, что состав, вечающий этой точке не изменяется при изменении факторов равновесия (если, коно, не переходят границу, за которой начинается диссоциация соединения), то динению $AB$ соответствует сингулярная точка. Будет ли она с точки зрения геомет- узловой или угловой точкой не так важно.

Однако указанная выше формулировка частного принципа соответствия действиьно неправильна, что следует из рассмотрения диаграммы состояния двойной темы с рассматривающейся жидкостью. Поэтому ее следует заменить следующей: ждому комплексу из жидких и твердых фаз, находящихся в равновесии, отвечает диаграмме особая кривая ликвидуса.

## О ТОЛКОВАНИИ ОСОБЫХ ТОЧЕК И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

А. В. Сторонкин указывает на то, что существуют два толкования «особых», как называет, или «сингулярных», как сказали бы мы, точек. Одно из этих толкований инадлежит Д. И. Менделееву, а другое — Н. С. Курнакову и С. Ф. Жемчужному. приводит данное еще давно двумя последними авторами определение сингулярных ек, согласно которому сингулярная точка есть особая в геометрическом смысле ка на химической диаграмме. В настоящее время мы определяем сингулярную ку несколько иначе. В сборнике «Терминология физико-химического анализа» ], термин № 98) читаем: сингулярная точка — точка на физико-химической диаимме, соответствующая отношению количеств компонентов в образующемся в систенедиссоциированном химическом соединении**. В книге В. Я. Аносова и С. А. Погоа ([7], стр. 88) дано следующее определение: сингулярные или дальтоновские точ- — точки физико-химической диаграммы, особые в том смысле, как это понимается дифференциальной геометрии, и, кроме того, обладающие тем свойством, что при енении условий равновесия отвечающий им состав не изменяется.

В настоящее время мы считаем наиболее совершенным определение, данное в рнике [3], так как из него может быть выведено то определение, которое дано в иге В. Я. Аносова и С. А. Погодина. Мы находим, что определение, данное Н. С. Курковым и С. Ф. Жемчужным, несколько одностороннее, так как оно подчеркивает ль геометрическую сущность этих точек. Но оно отнюдь не может считаться неправьным, как утверждает А. В. Сторонкин. Оно было бы неправильным, если бы фазу еменного состава мы понимали в том смысле, в каком понимает А. В. Сторонкин***. как было показано выше, нам кажутся неубедительными его соображения по это-

---

* Отметим, кстати, что то, что мы называем сингулярными точками, А. В. Сторон- называет особыми точками, а термин «сингулярный» он оставляет для соответующих точек, изучаемых в дифференциальной геометрии. Должны указать, что этих точек в русской математической литературе термин «сингулярный» никогда применяется.

** Определение, приведенное здесь, слегка изменено по сравнению с оригиналом.

*** Тут надо оговориться, что по существу определения фазы А. В. Сторонкиным о не было, так как нельзя считать за определение выражение, содержащее порочный т.

му поводу и поэтому мы не можем в этом вопросе стоять на его позиции. Кстати с зать, сам А. В. Сторонкин считает сингулярные точки точками прекращения, т. е. т особыми ( в геометрическом смысле слова) точками.

Совершенно не понятно, о каком скачке говорит А. В. Сторонкин. Мы уже показа что при переходе через состав, отвечающий составу недиссоциированного соединен свойство данной системы не претерпевает разрыва. Такой разрыв претерпевает п изводная свойства по концентрации. Это признает и Д. И. Менделеев, который как по разрывам производных искал свои «особые» точки, и мы полагаем, что определе сингулярной точки, приведенное в указанном выше сборнике [3], во всяком су очень близко к определению, данному Д. И. Менделеевым. Заметим еще, что раз производной соответствует особой точке на кривой первообразной функции и, та образом, особые точки Д. И. Менделеева тождественны сингулярным точкам Н. С. К накова и противопоставление их друг другу А. В. Сторонкиным непонятно.

Далее мы хотим указать еще на одну сторону этого дела. Абсолютно недиссоции ванных соединений нет, а значит, понятие сингулярной точки — понятие предель в том же смысле, в каком предельным понятием является, например, идеальный То, что понятие «сингулярная точка» является предельным понятием, не умень его ценности, так же как не уменьшается по той же причине ценность понятия и ального газа.

Относительно рассуждения А. В. Сторонкина о системах с диссоциацией образ щегося соединения можно сделать следующее замечание: как нам кажется, даже с собственной точки зрения, все растворы, могущие быть образованными компонент данной системы, следует считать за одну фазу переменного состава, так как во в этих растворах имеются и оба компонента и соединение.

Кроме того, закон действующих масс, выраженный если не концентрациями активностями, дает зависимость между концентрациями (активностями) этих т веществ. Если даже и имеются отдельные уравнения для зависимости между кон трациями (активностями) и каким-либо термодинамическим свойством, то с помощ закона действующих масс их можно совершенно естественно соединить в одно уравнен

Замечание А. В. Сторонкина о необходимости уточнения некоторых терминов и ределений физико-химического анализа является правильным.

Комиссией, организованной Институтом общей и неорганической химии и Ко тетом технической терминологии Академии наук СССР, была проделана работа в з области и часть полученного материала была опубликована [3]. Однако теперь яс что некоторые определения следует пересмотреть и довести до конца работу комис над всем материалом, что предполагается начать в 1957 г.

Считаем еще нужным указать, что хотя мы и не разделяем воззрения А. В. Стор кина, что растворы от $A$ до $AB$ и от $AB$ до $B$ в системе $A—B$ с образованием неди циированного соединения $AB$ представляют собой различные фазы, но для некото целей эти растворы следует отличать друг от друга. В этом мы видим рациональ зерно работы А. В. Сторонкина.

## ВЫВОДЫ

1. Предложенное А. В. Сторонкиным определение фазы содержит порочный к так как оно определяется с помощью уравнения фазы, а последняя определяе первой.

Вследствие этого утверждение Сторонкином о неправильности отождествле понятий фазы переменного состава и раствора — не обосновано.

2. Утверждение А. В. Сторонкина о неправильности распространения прин непрерывности на особые точки физико-химических диаграмм является несостоят ным с точки зрения математического определения непрерывной функции.

3. Толкование Н. С. Курнаковым сингулярных точек диаграмм состав — свойс как точек, принадлежащих двум ветвям одной и той же кривой, является вполне вильным согласно принципу соответствия и общепринятому определению п тия фазы.

Сингулярные точки тождественны особым точкам Д. И. Менделеева, поэтому понятно противопоставление А. В. Сторонкиным взглядов Н. С. Курнакова и Д. И. делеева по этому вопросу.

4. Утверждение А. В. Сторонкина о неприменимости частного принципа соот ствия в случае образования недиссоциированных соединений является неправиль Вместе с тем следует признать, что общепринятая формулировка частного прин соответствия, гласящая, что «каждой твердой фазе отвечает одна кривая ликвиду является неточной. Этот принцип следует формулировать так: «каждому компл из жидких и твердых фаз, находящихся в равновесии, отвечает на диаграмме одна вая ликвидуса».

5. Необходимо возобновить работу по уточнению терминов и понятий физ химического анализа.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила
25.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

В. Сторонкин, Журн. физ. химии, 30, 206, 1956.
Д. Ван дер Ваальс и Ф. Констам, Курс термостатики, часть 1. Перевод под ред. А В. Раковского, ОНТИ, М., 1936.
рминология физико химического анализа, часть 1, АН СССР, Комитет техничекой терминологии. Сборники рекомендуемых терминов, Изд-во АН СССР, М., 951.
рминология термодинамики. АН СССР. Комитет технический терминологии. Сборники рекомендуемых терминов, Изд-во АН СССР, М., 1952.
. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ. Издание четвертое, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1940.
. В. Раковский, Введение в физическую химию, ОНТИ, М., 1938.
Я. Аносов, и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

# ОТВЕТ НА ПИСЬМО В. М. НОВАКОВСКОГО

*Н. П. Жук*

В. М. Новаковский положил в основу поднятой им дискуссии [1] материал неопубликованных коротких выступлений по докладам на Совещании по коррозии и защит металлов. Между тем из стенограммы утреннего заседания Совещания от 24 июня 1954 г. следует, что утверждение В. М. Новаковского о том, что «... выступая на Всесоюзном совещании по коррозии, Н. П. Жук согласился с тем, что для коррозионных процессов, сопровождаемых выделением водородных пузырьков, равновесный потенциал водородного электрода следует определять, считая давление водорода равным суммарному внешнему давлению» ([1], стр. 691), не соответствует действительности. Поэтому вводная часть письма В. М. Новаковского, связанная с обсуждением утверждений, которые в каком-то сочетании «...вносят в вопрос недопустимую путаницу....» ([1], стр. 691), представляет дискуссию с самим собою.

Теория электрохимической коррозии металлов [2—5] формулирует основное условие возможности коррозии металлов в электролитах с водородной деполяризацией следующим образом:

$$V_a < V_{\text{H}}, \qquad (1)$$

где $V_a$ — начальный потенциал анодного процесса, т. е. обратимый потенциал анодной составляющей в данных условиях; $V_{\text{H}}$— обратимый потенциал водородного электрода в данных условиях, т. е. при данной активности (или, что менее строго, концентрации) водородных ионов, давлении водорода, температуре и т. д. ([4], стр. 193). Теорией сформулировано и условие прохождения данного процесса с определенной скоростью ([4], стр. 195)

$$V_a < V_{\text{H}} + \eta_{i_k} + \Delta\eta, \qquad (2)$$

где $\eta_{i_k}$—перенапряжение при плотности тока на катодных участках $i_{\text{к}}$; $\Delta\eta$ — поправка к перенапряжению на реальные условия.

Таким образом в обоих приведенных уравнениях фигурирует один и тот же обратимый потенциал водородного электрода в данных условиях, т.е. при данной активност водородных ионов, давлении водорода, температуре и т. д. В [6] я обратил внимани на то, что при определении значения обратимого потенциала водородного электрод в обычных коррозионных средах допускается существенная неточность (в отличие о обратимого потенциала кислородного электрода, при расчете значения которого аналогичную неточность допускают не все авторы). Вопреки приведенным выше уравнениям (1) и (2) и самому смыслу термодинамического уравнения Нернста для обратимого потенциала водородного электрода, при расчете последнего в электролитах, соприкасающихся с атмосферным воздухом, учитывается не реальное парциальное давление водорода в воздухе (если нет основания предполагать повышенное содержание водород в атмосфере, следует воспользоваться данными по содержанию водорода в земной атмосфере — $5\cdot10^{-5}$ объемных % [7,8]), а произвольно принимается $P_{\text{H}_2}=1$ *атм*. Ошибк в значении обратимого потенциала водородного электрода вследствие этой неточност в расчетах составляет 0,186 V, т. е. весьма существенна.

В [6] и в высказывании на Совещании я указал и на практическое значение подобного рода расчетов: термодинамическое определение возможности протекания коррозионного процесса с данной деполяризацией и определение значения его катодной поляризации, так как

$$\Delta V_{\text{к}} = V_{\text{к}} - V_{\text{H}}, \qquad (3)$$

где $\Delta V_{\text{к}}$— катодная поляризация коррозионного процесса; $V_{\text{к}}$— эффективный потенциал катодного процесса. Конкретным выводом из [6] явилось доказательство значительно большей возможности коррозии металлов за счет водродной деполяризации чем это обычно принято полагать.

[6] я не ставил перед собой задачи рассчитать возможность протекания корро- еталлов с водородной деполяризацией с заданной скоростью, хотя само принци- ное условие возможности протекания подобного процесса теорией сформулиро- [уравнение (2)]. Я не ставил также и задачи рассчитать обратимый потенциал одного электрода в электролите, в котором уже идет с определенной скоростью озия металла за счет водородной деполяризации. Таким образом мной решалась о термодинамическая сторона вопроса.

Из приведенного выше следует, что при расчете обратимого потенциала водород- электрода в электролитах, соприкасающихся с атмосферным воздухом, незави- от целей расчета (определение возможности коррозии металлов в этих электро- с водородной деполяризацией или определение возможности протекания этого эсса в тех же электролитах с заданной скоростью), следует учитывать реальное альное давление водорода в атмосфере, так как речь идет об одном и том же ролите, соприкасающемся с одной и той же воздушной атмосферой, и что практи- я скорость процессов коррозии металлов с водородной деполяризацией никакого пения к рассчитываемому значению обратимого потенциала водородного электрода еет. Это и дало мне основание в выступлении на Совещании отвергнуть возражения . Новаковского, вопреки его утверждению ([1], стр. 691) о моем частичном со- ии с ним, и указать на то, что вопросы термодинамики он подменяет вопросами тики.

Я не могу также согласиться с В. М. Новаковским, отметившим в заключительной и письма ([1], стр. 695) якобы некоторую ошибку в одной из моих работ [9]. Упо- тый В. М. Новаковским теоретический расчет защитного потенциала стали при атодной защите от почвенной коррозии относится не к электролиту, свободному онов железа, и не к условиям вымывания продуктов коррозии железа, в том числе унтовыми водами. Расчет справедлив (см. [9]) для почвы, являющейся непереме- емым, относительно стабильным электролитом, в которой труднорастворимый укт коррозии—гидрат закиси железа—устанавливает в приэлектродном слое по- нное значение pH=8,3—9,6, т. е. постоянное значение активности ферро-ионов. этом катодная поляризация стальной конструкции до соответствующего рассчи- емого мной потенциала отвечает созданию условий, при которых дальнейшее ьшение свободной энергии в результате протекания коррозионного процесса ючено, т. е. достигается полная защита. Рассчитанные теоретически значения тного потенциала стали, как я уже указывал [9], находятся в хорошем соответ- и с опубликованными многими авторами опытными данными. Это подтверждает то на практике, вопреки предположениям В. М. Новаковского, часто наблюдаются вия, очень близкие к тем, для которых рассчитано теоретическое значение защит- потенциала стали. Кстати, понятие равновесного потенциала, вопреки выска- нию В. М. Новаковского ([1], стр. 693), никогда не теряет реальный физиче- смысл ([10], стр. 12—13).

Основная часть письма В. М. Новаковского посвящена его собственному исследо- ю вопроса о равновесном и стационарном потенциале водородного катода в виях неводородной атмосферы. Я рассматривал и рассчитывал систему до по- жения металла в электролит для решения вопроса о возможности протекания кор- онного процесса за счет водородной деполяризации и правильной оценки величины дной поляризации реально протекающего процесса [6]; В. М. Новаковский рас- ривает и рассчитывает систему во время протекания коррозионного процесса вольно значительной скоростью [1]. Нетрудно заметить, что это вопросы разные. ому публикация этого материала В. М. Новаковского в разделе «Дискуссия», сьме, посвященном критике моих работ, не вполне оправдана.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступила
8.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

В. М. Новаковский, Журн. физ. химии, **30**, 691, 1956.
Г. В. Акимов, Труды второй конференции по коррозии металлов, т. 1, Изд-во АН СССР, 1940.
Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1945.
Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946.
Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
Н. П. Жук, Журн. физ. химии, **28**, 188, 1954.
В. И. Перельман, Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1948.
А. Х. Хргиан, Физика атмосферы, ГИТТЛ, 1953.
Н. П. Жук, Журн. физ. химии, **28**, 1869, 1954.
А. Н. Фрумкин, Труды второй конференции по коррозии металлов, т. 1, Изд-во АН СССР, 1940.

# ХРОНИКА

## II ВСЕСОЮЗНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ФОТОСИНТЕЗУ

С 21 по 26 января 1956 года в Москве проходила II Всесоюзная конференци по фотосинтезу.

129 докладов, представленных на конференцию, заслушивались и обсуждалис на девяти секциях: фотохимии, хлоропластов, физиологии фотосинтеза, состояни пигментов, фотосинтеза водных растений и микроорганизмов, продуктов фотоси теза, секции свето-культуры и методов исследования. Мы остановимся только н наиболее интересных с точки зрения физической химии проблемах: фотохимии, хи мизма фотосинтеза и исследованиях с применением меченых атомов.

Основные вопросы, связанные с фотохимией фотосинтетических пигментов, был рассмотрены в докладе акад. А. Н. Теренина. В первой части доклада был сдела подробный анализ различных путей первичного превращения энергии кванта красно света, поглощенного молекулой хлорофилла.

Докладчик подробно остановился на вопросе о времени «жизни» активированно молекулы хлорофилла, так как именно продолжительность существования возбуж денной молекулы обуславливает возможность дальнейшего использования ее энерги Было установлено, что время жизни хлорофилла мало зависит от растворителя, резн сокращается при наличи связи хлорофилла с белком и в живых листьях и значительн увеличивается при понижении температуры до—180° С. Признаком метастабильно состояния молекулы является фосфоресценция, которую удалось наблюдать у хло рофилла В. С целью сравнения реакционной способности возбужденного и метаст бильного состояния молекулы проводились опыты по тушению флуоресценции и фо форесценции хлорофилла аскорбиновой кислотой и фенилгидразином, вызывающи обратимое фотовосстановление. Иным способом выявления времени жизни и реакцио ной способности метастабильной молекулы хлорофилла являются эксперименты мощным импульсным освещением, проведенные в лаборатории А. Н. Теренина. Ка было сообщено в докладе А. Н. Теренина, А. В. Карякина и Е. Б. Любомудрова, результате перехода значительной части молекул в метастабильное состояние (по действием вспышки света) происходит ослабление или исчезновение нормальной кра ной полосы поглощения пигмента. Продолжительность существования обесцвеченно формы фталоцианинов Mg и Zn равнялась $0{,}8 \cdot 10^{-3}$—$10^{-3}$ сек. при комнатной температур и $4 \cdot 10^{-3}$—$7 \cdot 10^{-3}$ сек. при температуре жидкого воздуха. Выцветания не наблюдало в присутствии кислорода и для фталоцианинов Cu, Fe, и Co. По времени пребывани молекул в метастабильном состоянии можно судить о их реакционной способност в этом состоянии. Заключительный раздел доклада А. Н. Теренина был посвящ вопросам миграции энергии и электрона в пигментах, находящихся в конденсированно состоянии. Докладчиком приводились эксперименты, подтверждающие возможност переноса энергии не между возбужденными, а между триплетными уравнениями с седних молекул пигмента (бирадикальный экситон). Возможны два типа реакци миграция кванта энергии по бирадикальным уровням и миграция электронной дырн по нижним уровням. Миграция энергии внутри коллоидной частицы хлорофилла э спериментально подтверждается работами лаборатории докладчика на примере се сибилизации пигментами процесса возбуждения электронов в полупроводниках. Док зано, что рассматриваемый процесс состоит в переносе кванта энергии от молекул хлорофилла к электронам полупроводника. Докладчик связывает полученные резул таты с гипотезой фотосинтетической «единицы» как агрегата молекул пигмента, св занного в единое целое миграцией кванта энергии. К этому представлению докладчи добавляет предположения о миграции энергии по метастабильным уровням, а такж о миграции электронной дырки.

В докладе А. А. Красновского освещается вопрос о фотобиохимическом пути уч стия пигментов в реакциях фотосинтеза. Докладчик подробно останавливается на ро хлорофилла в системе окислительно-восстановительных реакций фотосинтеза, п которых транспортируется электрон (протон) от воды к углекислоте (против темново равновесия) от более низкого к более высокому термодинамическому уровню. А. А. Кра новский обосновывает непосредственное участие хлорофилла в фотохимических пр вращениях, идущих с «запасанием» энергии света в продуктах реакции. В основе эт реакций лежит обратимое фотохимическое восстановление пигментов, к котором

е самого хлорофилла, способны пигменты со структурой порфина, хлорина, бапохлорина и азопорфина. Докладчик указал, что вслед за поглощением кванта а происходит следующее чередование элементарных процессов фотовосстановле- хлорофилла:

1) переход в триплетное, бирадикальное состояние

$$X + h\nu \rightarrow X' \rightarrow \cdot X \cdot$$

2) восприятие электрона от донора с образованием ион-радикалов

$$\cdot X \cdot + HA \rightarrow \cdot X^{-} + HA^{+}$$

3) восприятие протонов с образованием фотовосстановительной формы хлоро- ла

$$\cdot X^{-} + HA \rightarrow XH + A^{-}$$

ладчик отметил, что спектроскопией живых фотосинтезирующих организмов в по- ние годы выявлены изменения спектра поглощения пигментов в живых клетках, ные с изменениями спектров поглощения фотовосстановленной формы хлорофилла. кции фотовосстановления хлорофилла сопряжены, с одной стороны, с системой ре- й, ведущих к окислению воды и выделению кислорода (хлорофилл при фото- тановлении воспринимает от участников этих реакций электрон), а с другой, стемой реакций восстановления углекислоты (восстановленный хлорофилл пере- участникам реакции электрон, переходя при этом в исходное состояние). учае изолированных систем была показана возможность восприятия хлорофиллом тронов от аскорбиновой кислоты, цистеина, железо-порфиринов, полифенолов д. и возможность сенсибилизированной их передачи при освещении на рибофлавин, дин-нуклеотид и т. д. Образуемые в результате фотореакций богатые энергией тановленные соединения (пиридин-нуклеотиды) и фосфорные эфиры Ф) могут быть использованы в цикле реакций восстановления углекислоты. Пере- к вопросу о состоянии пигментов в гранулах хлоропластов,докладчик отмечает, подавляющее большинство молекул хлорофилла находится в агрегированном, идимому,фотохимически неактивном состоянии, некоторая часть хлорофилла нахо- я в мономерном, фотохимически активном состоянии. Обе эти формы хлорофилла аны с белками и липоидами и находятся в подвижном равновесии, зависящем от ологических условий и возраста растений.

. А. Тумерманом была исследована длительность возбужденного состояния моле- хлорофилла в спиртовом растворе и листе, измеренная прямым способом на фазо- флуорометре. Они оказались практически равными (порядка $10^{-8}$ сек.). В соответ- и с литературными данными о том, что квантовый выход флуоресценции в листе орядок ниже,чем в растворе,докладчик сделал важный вывод о тушении флуорес- ции в листе по механизму не второго, а первого рода, осуществляющемуся время ($1 \cdot 10^{-12}$—$1 \cdot 10^{-14}$ сек.), значительно более короткое, чем длительность ни возбужденного состояния молекулы ($1 \cdot 10^{-8}$ сек.). Докладчик тил, что этот факт является физическим подтверждением существования хлоро- ла в листе в двух формах — флуоресцирующей и нефлуоресцирующей. В то же я эти данные говорят в пользу существования фотосинтетической единицы и миг- ии энергии в ее пределах.

В. Б. Евстигнеев в своем докладе остановился на механизме фотовосстановления офилла. Им было показано спектрофотометрическими и электрометрическими дами исследования, что фотовосстановление хлорофилла и его аналогов в растворах ходит через стадию образования весьма лабильной, реакционноспособной,электродно- вной восстановленной формы пигмента, обладающего свойствами свободного кала — ионизированного семихинона. В докладе Г. П. Брин были приведены дан- , свидетельствующие о том, что аскорбиновая кислота, цистеин, полифенолы, ци- ом С и ряд других соединений в присутствии хлорофилла способны к фотоокисле- . В докладе К. К. Войновской и А. А. Красновского было сообщено, что бактерио- офилл также способен к обратимому фотохимическому окислению и восстанов- ию с образованием активных, нестойких, обратимореагирующих фотопродуктов. ктры поглощения бактериохлорофилла в живых фотосинтезирующих бактериях ветствуют спектрам поглощения агрегированных форм бактериохлорофилла. факт, что агрегация, адсорбция действительно вызывает красное смещение макси- ов поглощения хлорофилла, подтверждается также данными Е. К. Пуцейко,кото- нашла, что хлорофилл и его производные, адсорбированные на полупроводниках — си цинка и окиси ртути,—вызывают сильную сенсибилизацию фотоэффекта этих упроводников. Механизмом этой сенсибилизации докладчик считает перенос энер- от пигмента к электронам полупроводника, находящимся в ловушках вблизи по- хности, с последующим высвобождением электронов из этих ловушек. Интересно етить, что спектр действия эффекта сенсибилизированной фотопроводимости полу- водника совпадает при этом со спектром поглощения хлорофилла в разбавленном творе, но смещен в красную сторону на 5—10 $m\mu$.

В докладе Н. И. Кобозева, Л. П. Некрасова и Н. М. Подгорного было показано, диамагнитный в кристаллическом состоянии хлорофилл после адсорбции приобре- парамагнитные свойства. Кривая магнитной восприимчивости в зависимости от

концентрации хлорофилла на алюмогеле имела резкий излом при переходе из бимолекулярного в мономолекулярный слой. В докладе Б. Я. Даина и М. С. Ашкинази рассмотрен вопрос о возможности внутрикомплексного транспорта электрона при фотосинтезе. Исследованию были подвергнуты окисленные комплексы железосодержащих производных и аналогов хлорофилла с водой, гидроксильными и другими комплексами. При освещении этих комплексов наблюдается исчезновение полос поглощения, характерных для гидроксокомплексов и аквакомплексов, и появление полос комплексов восстановленной формы. Докладчики полагают, что при этом происходят следующие процессы: перенос электрона от хлорофильного ядра к центральному атому железа, которое при этом переходит из $Fe^{3+}$ в $Fe^{2+}$; перенос электрона от координированных групп (воды, гидроксильных и др. ионов) к лишенному электрона ядру хлорофилла. Авторы полагают, что внутрикомплексный механизм активации при участии солей железа хлоропластов может играть роль фактора, обеспечивающего активацию воды уже в первой фотохимической фазе фотосинтеза. В докладе А. Н. Сидорова «Исследование влияния центрального атома металла на молекулу хлорофилла по инфракрасным спектрам поглощения приводятся инфракрасные спектры поглощения хлорофилла и феофитинов цинка, меди и трехвалентного железа. Анализ этих спектров показывает, что центральный атом металла оказывает существенное влияние на молекулу пигмента, включая и периферические группы атомов. В случае хлорофилла, атом магния, по мнению докладчика, оказывает также влияние на способность молекулы хлорофилла к взаимодействию с молекулой воды. Доклад Г. П. Гуринович, И. Н. Ермоленко, А. Н. Севченко и К. Н. Соловьева был посвящен изучению абсорбционных спектров и люминесценции хлорофилла и металлопроизводных феофитина. Было установлено различное по сравнению с феофитином смещение фиолетового максимума поглощения в длинноволновую и красного — в коротковолновую область. Основываясь на данных по поляризации люминесценции, авторы вычислили углы осцилляторов и показали дипольный характер процессов поглощения и излучения хлорофилла.

Методом поляризации флуоресценции и определения относительного квантового выхода при возбуждении светом разных длин волн (доклад С. В. Конева) было показано, что в фотосинтетическом пигменте красных водорослей фикоэритрине происходит внутримолекулярная миграция энергии. Докладчиком было отмечено, что в фикоэритрине—хромопротеиде, у которого белковый носитель соединен с 10—12 хромофорными группами, осуществляются пути миграции энергии: между хромофорами в пределах хромопротеида и между белковой частью – тирозином и фенилаланином — и хромофором. В докладе Ю. А. Владимирова, посвященном той же проблеме, особое внимание было уделено изучению механизма миграции энергии в белковой системе. Для подтверждения гипотезы о резонансном механизме миграции в модельных опытах, описанных в литературе, были использованы в качестве донаторов энергии вместо ароматических групп белка искусственные присоединенные красители. По данным докладчика в системе краситель — карбогемоглобин миграция энергии происходит по резонансному типу, что приводит к сенсибилизации фотохимического отщепления окиси углерода от гемоглобина красителем.

Г. А. Корсуновским приводятся некоторые модельные эксперименты по окислению воды на поверхности проводника сенсибилизатора. Автору удалось обнаружить радикал гидроксина по спектрам вторичных продуктов его реализации. В докладе Л. М. Воробьевой изложены наблюдения над фотореакциями активной формы хлорофилла в водноглицериновых коллоидных вытяжках из листьев. Было обнаружено наличие быстро выцветающей активной формы хлорофилла наряду с устойчивыми агрегированными формами, и удалось наблюдать обратимое фотовосстановление и фотоокисление хлорофилла в таких «растворах» при естественном состоянии связи. Эти вещества по наблюдениям автора относительно стойки в анаэробных условиях и, вероятно, представляют собой продукты превращения пигментного светочувствительного комплекса. Вопросу о механизме окислительно-восстановительного превращения хлорофилла в процессе фотосинтеза был посвящен доклад В. М. Кутюрина. При фотосинтезе наблюдался лишь весьма незначительный обмен атомов водорода хлорофилла. Результаты исследования указывают, по мнению автора, на отсутствие обратимого дегидрирования хлорофилла в процессе сенсибилизации. В. В. Евстигнеев показал, что при освещении водных суспензий, полученных из листьев, светом поглощаемым только хлорофиллом, их окислительно-восстановительный потенциал резко изменяется в отрицательную сторону, что говорит о быстром образовании электродно-активных восстановленных веществ, о наличии у них лабильного электрона и большой реакционной способности.

Л. Н. Белл, применяя метод двухлучевой дифференциальной фотометрии, наблюдал обратимые спектральные изменения в листьях растений, вызываемые светом. Исследование кинетики спектральных изменений указывает, по мнению автора, на наличие двух процессов, различающихся как скоростью, так и характером материальных изменений.

Л. М. Воробьевой спектрофотометрически было показано, что в водноглицериновых коллоидных вытяжках из листьев растений наряду с фотохимически-устойчивой агрегированной формой содержится быстро выцветающая, мономерная, активная форма хлорофилла, заметно преобладающая в вытяжках из этиолированных листьев.

Широкое применение при изучении различных вопросов фотосинтеза нашел метод ...ых атомов. Радиоактивные изотопы использовались для изучения продуктов ...ации и восстановления $CO_2(C^{14}O_2)$, химизма образования хлорофилла (Т. Н. Год... А. А. Шлык), для изучения интенсивности фотосинтеза в различных условиях, ...уктивности фотосинтеза и т. д.

Изучению первичных продуктов фотосинтеза посвящен доклад Е. А. Бойченко, ...рая полагает, что такими продуктами являются оксикислоты $(CHOH)_m(COOH)_n$, ...ржащие фосфор и железо. Н. Г. Доман, применяя изотопный метод, получил новые ...ые, говорящие в пользу наличия стадии лабильного связывания $CO_2$, возможно, ...шествующего образованию фосфоглицериновой кислоты.

Вопрос о первых углеводах, образующихся в процессе фотосинтеза, рассматри...я в докладе М. В. Туркиной. В растениях, накапливающих в конечном итоге самые ...ичные углеводы, при небольших (5 мин.) экспозициях главная масса $C^{14}$ оказы...сь в сахарозе. При помещении растений в атмосферу «немеченой» углекислоты $C^{14}$ ...зал из сахарозы и накапливался в других углеводах. Это позволяет автору пред...ить схему образования сахаров. Т. Ф. Андреевой изучался вопрос о синтезе белка ...отосинтезирующем листе. Применяя изотоп $N^{15}$, удалось показать, что уже при ...ых ранних экспозициях неорганический азот внедряется в аминокислоты и белки ...та. Не только углеводы, но и продукты фотосинтеза, содержащие азот, передви...тся из хлоропластов в плазму клеток и далее в другие органы растений. А. М. Ку...ым и Г. Н. Саенко было показано, что акцепторами $C^{14}O_2$ в листе являются низкомо...улярные соединения. Используя различие в растворимостях и на бумажной хрома...рамме, удалось обнаружить семь первичных «меченых» продуктов фотосинтеза. ...А. Чесноков, А.А. Баскакова, Л.С. Белозерова и Н. С. Мамушина в своем докладе ...двинули другое объяснение действия света на синтез белка: свет стимулирует син... углеводов, а их накопление обеспечивает условия для синтеза белка. В опытах ...одкормкой глюкоза давала более мощную стимуляцию синтеза белка, чем интен...ный фотосинтез. В докладе Н. П. Воскресенской рассматривался вопрос о роли ...ктрального состава света в превращениях углерода. При фотосинтезе растений ...азных участках спектра удалось обнаружить значительные различия в активностях ... $C^{14}$) органических кислот, аминокислот, углеводов. Применение меченой углеки...ты, как показала конференция, оказалось весьма плодотворным не только при изу...ии фотосинтеза высших растений, но и при изучении водорослей. Добавляя к мор...й воде меченый карбонат, С. Н. Лебедев изучал распределение активности в пятнах ...оматограммы, которые относятся к различным пигментам. Оказалось, что наиболь...я активность сосредоточивалась в стартовом пятне хроматограммы, меньшая — ...ятне желтого пигмента, и наименьшая — в зеленых пигментах. Изучение изотоп...о состава кислорода клеток водорослей при фотосинтезе проводилось М. В. Улу...овой с применением изотопов $O^{18}$ и $C^{14}$. Полученные при этом факты, по мнению ав...а, позволяют обнаружить единство механизма восстановления углекислоты в ...обных и анаэробных условиях. Имеющая большое практическое значение проб...а продуктивности фотосинтеза фитопланктона в водохранилищах может также, ... показал доклад Ю. И. Сорокина, решаться с применением меченого углерода.

Прошедшая конференция показала значительные успехи в изучении проблемы ...осинтеза и плодотворность решения научных проблем совместными усилиями ученых ...личных специальностей: биологов, химиков, физиков и физико-химиков.

*Ю. А. Владимиров, С. В. Конев и Ф. Ф. Литвин*

# РЕЦЕНЗИИ

M. Haissinsky **«La chimie nucléare at ses applications»**, Masson et cie, Paris, 1957. s. 651

Только что изданная в Париже книгоиздательством Массон книга профессора М. Гайсинского «Ядерная химия и ее применения» является ценным вкладом в науку о веществе и его превращениях. За сравнительно короткий промежуток времени, немногим превосходящий полстолетия, физико-химия атомных ядер, возникла, прошла первый, все еще медленный период своего развития в трудах немногих адептов нового направления и, наконец, перешла к периоду бурного развития в трудах уже целых научных школ, работающих в первоклассных специализированных современных институтах, трудах, обогативших теорию химии новыми важнейшими теориями и обобщениями и сразу нашедших мощный выход в практику биологии, медицины, геологии, металлургического и химического производств. Возникла необходимость подытоживания и систематизации достигнутых результатов— задача тем более неотложная, что химия ядра вошла как важная составная часть в дело подготовки химиков новой формации в Высших учебных заведениях и в аспирантуре. После того как были сделаны первые опыты в этом важном направлении, появился тот замечательный труд, рецензированию которого и посвящена настоящая заметка.

Автор этого труда, руководитель исследований в Институте радия в Париже, являющийся главой школы радиохимических исследований и одним из крупнейших современных физико-химиков, профессор М. Гайсинский, отнесся к выполнению поставленной им перед собою трудной и ответственной задачи чрезвычайно внимательно. Огромное количество выполненных в области ядерной химии исследований были подвергнуты им критическому анализу и получили освещение в его книге в плане основных проблем развития этой отрасли науки. Отдельные части рукописи, по его просьбе, рассматривались специалистами (Бенуа, А. Бертло, Брода, Маддок, Панет и др.), замечания которых были приняты во внимание при дальнейшем совершенствовании работы. С разрешения ряда известных исследователей — А. П. Виноградова, А. И. Бродского, Кальвина, Ф. Даниельса, Ф. Жолио, Гленденина, Сиборга, Оккилиани и др.— чертежи их установок и полученные ими результаты были воспроизведены в книге Гайсинского.

На 651 странице книги дано изложение более чем трех тысяч оригинальных исследований, описанных прекрасным литературным языком и снабженных хорошо выполненными иллюстрациями — чертежами и сводными таблицами. Чтобы оценить, насколько трудна задача написания такой книги, как эта, посвященной быстро растущему разделу знания, достаточно привести статистические сведения Комиссариата Атомной Энергии Франции (относящиеся только к Франции, Англии и США), по утилизации радиоэлементов медициной за последние четыре года: 1952 г. — 130; 1953 г. — 162; 1954 г. — 457; 1955 г. — 1280.

Эти относительные данные свидетельствуют о том, что автор соответствующего обзора должен исключительно быстро и чутко реагировать на рост наших сведений в описываемой им области.

Книга разделена на 25 глав. Первая посвящена великим историческим этапам возникновения химии ядра. Глубокий интерес вызывают тщательно воспроизведенные первые «радиофотографии» полученные Беккерелем для урана, лабораторная запись Пьера и Марии Кюри от 13 июля 1898 г., впервые упоминающая о полонии, наброски Резерфорда модели атома, общий вид космотрона в Брукхэвене.

Хотя автор имел возможность только сжато остановиться на исторической части, все внимание уделяя главным образом современности, этими иллюстрациями он так оживил и оконкретизировал свое изложение, что невольно хотелось бы пожелать в следующих изданиях видеть иллюстрации более расширенными— например фотографиями П. и М. Кюри, Лауренса и его первого циклотрона, первых набросков (более ранних чем Резерфорда) строения атомов по Льюису, синхрофазотрона Векслера в СССР.

Характеристике фундаментальных (входящих в состав материи в широком смысле слова) частиц посвящена следующая глава. Тут же введены представления о спине, нуклонах и антинуклонах, о взаимопревращениях частиц. Вопросы, связанные со стабильностью атомных ядер, освещены в следующей, 3-й главе, где, как нам кажется, было бы неплохо дать более обширное описание различных моделей строения ядер, предложенных за последние три года; автор ограничивает здесь изложение 1954 годом.

Количественная интерпретация радиоактивных превращений начинается в главе 4-й. Обстоятельно рассмотрена кинетика радиораспадов различного типа, туннельные эффекты, соотношение Гейгера и Нуттола. К сожалению, говоря о ядерной изомерии, автор забывает об исследованиях, выполненных в СССР, хотя, как правило, советские обследования описываются им широко и обстоятельно.

После рассмотрения различных типов превращений вызываемых бомбардирующими частицами (гл. 5), автор дает весьма подробное и интересное обозрение той проб-

мы, которая отчасти сыграла в истории человеческой культуры довольно печальную роль и до сих пор еще не стала, несмотря на усилия всех миролюбивых стран, проблемой, однозначно связанной с мирным развитием народов,— проблемы ядерного деления. В этом детальном изложении даны и такие интересные подробности, как схема пульта управления атомным реактором. Но говоря о цепном механизме деления, проф. Гайсинский не упоминает, что этот механизм в своих основных чертах тот же, что и механизм цепных превращений вообще, теория которых была развита последними лауреатами Нобелевской премии — Н. Н. Семеновым (Москва) и Гиншелвудом (Оксфорд).

Начиная с гл. 7 мы встречаем описание естественных радиоэлементов, начинаемое автором, в порядке расположения в системе Менделеева, с трития; свойства элементов трансурановых рассматриваются в гл. 8. Сюда введено описание свойств последнего из открытых ко времени выпуска книги элементов, менделевия. Оригинальность подхода автора к пониманию этого класса индивидов сказывается в его несогласии с Сиборгом и его последователями по вопросу о представлении трансуранидов как актинидов и в обосновании вводимого им (Гайсинским) класса кюридов. Надо признать, что многие факты действительно говорят в пользу такого подхода, хотя в целом рецензент и воздерживается от высказывания определенного мнения по этому поводу.

Очень хорошо написана и гл. 9, содержащая изложение вопроса о разделении изотопов. Может быть в дальнейших изданиях здесь следовало бы, хотя бы и вкратце, хотя бы так, как это было сделано А. И. Бродским в его «Химии изотопов», изданной еще в 1952 г., остановиться на термохимии изотопов, поскольку вопросы деления изотопов относятся (в их обосновании) не только к кинетике, но и к термодинамике.

Великолепное изложение геологических, геохимических и астрофизических приложений радиохимии дается в гл. 10. Оно охватывает вопросы встречаемости элементов, вариаций изотопного состава элементов, радиоактивности минералов, проблемы возраста Земли и ее литосферы, условия возникновения химических элементов в природе. Но эта глава, вероятно, еще более выиграла в широте охвата, если бы автор коснулся в ней тех современных теорий зонального строения Земли, в которых учитывается роль радиоактивных превращений в тепловом балансе земного шара, в частности воззрений, развиваемых автором рецензии; но, разумеется, не исключено, что **это замечание не вполне объективно.**

После важных вопросов, связанных с проблемой рассеивания энергии в процессах радиации (гл. 11), автор переходит к действию радиации в газовой фазе (гл. 12), а затем (гл. 13) к радиолизу в водных растворах. Последнее является тем более интересным, что в этой области самим автором и его школой были произведены важные исследования и что читатель получает здесь, так сказать, «из первых рук», т. е. от самого творца данного раздела науки, все сведения. Автор пишет обо всем самокритично и строго и даже в названии параграфов (например § 4, гл. 13) подчеркивает, наряду с развитием, и трудности, встречаемые теорией, благодаря чему только выигрывают строгость, а значит и научная ценность изложения. Как в этой главе, так и в последующих, радиолизе органическом, биологических эффектах, действии на твердые тела, флюоресценции и окрашиванию радиацией автор не только дает полный обзор современного состояния проблемы по зарубежной литературе, но и не упускает из внимания многочисленные труды советских исследователей. Это касается и последующих глав.

В этих главах дано, так много ценного материала, что его рассмотрение вышло бы за рамки, допустимые для журнальной рецензии. В них нет серьезных недочетов, и все то положительное, что было сказано о предыдущих разделах, применимо и здесь. Добавим только, что заключительные главы труда проф. Гайсинского, посвященные приложениям ядерной химии в биологии, биохимии, физиологии и технической химии, открывают перед читателем величественную перспективу новой эры человечества, когда теория и практика новой химии (химии атомного ядра) обогатят человеческую культуру новыми ценности и в еще большей степени поставят науку на службу человеку. Эта эра уже наступила и в числе ее передовых деятелей М. Гайсинский, написавший рецензируемую здесь превосходную книгу о ядерной химии и ее приложениях.

Все сказанное выше не оставляет сомнений в том, что книга в целом заслуживает самой наилучшей оценки. Те отдельные критические замечания, которые были высказаны рецензентом, ни в какой мере их не колеблют. В тех случаях, когда автор книги с ними согласится, он мог бы учесть их при переизданиях или же при переводах.

Следовало бы всячески эту книгу, посвященную столь актуальному в настоящее время вопросу и так хорошо написанную, рекомендовать к скорейшему переводу на русский язык. Это могло бы быть сделано и Издательством иностранной литературы и Госхимиздатом. Но так как ядерная химия представляет собою как раз такой раздел науки, быстрое развитие которого успевает изменить многое даже уже в процессе печатания, то, по мнению рецензента, следовало бы просить проф. Гайсинского принять участие в авторизованном переводе, в котором он мог бы учесть и те критические замечания на его труд, которые частично содержатся в настоящей рецензии, частично же могли поступить к нему от читателей французского издания и, что самое главное, — могло бы быть им несколько дополнено в соответствии с появившимися новыми исследованиями, опубликованными за краткий период времени, прошедший со дня издания его книги.

*А. Ф. Капустинский*

## СОДЕРЖАНИЕ


А. Д. Степухович и Е. Е. Никитин. Теория торможения и ускорения крекинга парафиновых углеводородов добавками тетраметилэтилена . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 161

К. М. Горбунова и А. А. Никифорова. Исследование механизма включения фосфора в никелевые покрытия с помощью радиоактивного изотопа $P^{32}$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 168

А. Е. Луцкий и Е. М. Обухова. Молекулярные постоянные и макрофизические свойства смесей. I. Вязкость жидких бинарных смесей . . . 169

А. Г. Стромберг. Определение состава разряжающихся аммиачных и оксалатных комплексов цинка по разнице анодного и катодного потенциалов полуволн на цинковом амальгамном капельном электроде . . . . . . 170

Д. А. Вяхирев и А. И. Брук. Влияние параметров опыта на хроматографическое разделение веществ в газовой или паровой фазе. I. Влияние температуры на разделение смеси метана, этана и пропана элюентным способом на силикагеле . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 171

И. А. Мясников. Исследование связи между электропроводностью, адсорбционными и сенсибилизирующими свойствами окиси цинка. I. Электронные явления в ZnO при адсорбции кислорода . . . . . . . . . . 172

К. И. Розенталь и В. И. Веселовский. Изучение механизма и кинетики электрохимического окисления водорода методом анодной полярографии на Pt-электроде . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 173

Н. Н. Грацианский и И. А. Гуцев. Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов. V. Система Cu — Ni . . . . . . 174

Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский, Н. М. Воронина и В. В. Кушкин. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. IV. Спектры и строение бензолсульфонамидов и сульфаниламидов ряда тиазола и тиадиазола . . . . . . . . . . . 174

О. А. Осипов и И. К. Шеломов. О связи между дипольным моментом и поверхностным натяжением . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 175

С. И. Кричмар и В. П. Галушко. Экспериментальные исследования процессов сглаживания при электрохимической полировке . . . . . . . 176

Б. Ф. Марков и Л. А. Шумина. О концентрационной зависимости электропроводности бинарных солевых расплавов . . . . . . . . . . . 176

Б. И. Броунштейн. Оценка точности приближенного метода расчета термодинамических функций идеальных газов Гордона и Барнес. II . . . . 177

С. Ю. Елович и В. Н. Прусаков. Изучение хроматографии многовалентных ионов с помощью меченых атомов. II. Вытеснительная хроматография $Sr^{2+}$ и $Ce^{3+}$ при значительных заполнениях адсорбента . . . . 178

А. Т. Вартанян. Влияние газов на электропроводность метиленового голубого в твердом состоянии . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 179

В. М. Кравченко и И. С. Пастухова. Кристаллизация аценафтена с одно, двух- и трехкольчатыми углеводородами . . . . . . . . . . . 180

В. В. Остроумов. Механические напряжения в электролитических осадках палладия . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 18

А. А. Лопаткин, Ж. В. Стрельникова и В. П. Лебедев. Кинетика термической активации и дезактивации платиновых катализаторов 18

В. И. Ляшенко и И. И. Степко. Влияние кислорода на работу выхода электрона из окиси меди . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 18

Ю. А. Пентин и В. М. Татевский. О возможности спектроскопического определения разностей энергий поворотных изомеров сложных молекул 18

М. Г. Гоникберг, Г. П. Шаховской и В. П. Бутузов. Измерение температуры плавления алюминия и меди при давлениях до 18 000 *кг/см*$^2$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 18

Н. И. Кобозев, И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, и Е. И. Макарова. Физико-химия концентрированного озона. II. Исследование синтеза высшей перекиси водорода $H_2O_4$ при взаимодействии концентрированного озона с атомарным водородом . . . . . . . . . . . 184

Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев и А. В. Макаров. Химический метод разделения изотопов бора . . . . . . . . . . . . . . . . . . 18

Ю. Д. Козманов. Рентгенографическое исследование реакций между твердыми окислами железа и окислами вольфрама и молибдена . . . . 18

С. Куцев и Б. Ф. Ормонт. Исследование равновесия в реакции восстановления $TiO_2$ углеродом при высоких температурах. II. . . . . . . 1866
.А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А Соболев и В. А. Наумов. Электронно-графическое исследование строения молекул. VII. Галогениды стронция . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1871
. Н. Фрумкин. Об исследовании механизма электролитического выделения водорода методом введения дополнительных количеств атомарного водорода на поверхность электрода . . . . . . . . . . . . . . . . . 1875
. М. Глазов, В. Н. Вигдорович и Г. А. Корольков. О применимости метода микротвердости к исследованию двойных и тройных диаграмм состояния металлических систем . . . . . . . . . . . . . . . 1891

Методы и техника физико-химического исследования

. В. Чмутов, В. А. Прохоров и Н. Г. Алексеев. Интегрирующие устройства для дозировки лучистой энергии . . . . . . . . . . 1898

Дискуссия

. Я. Апосов. О статье А. В. Сторонкина «Критика некоторых принципов и понятий физико-химического анализа» . . . . . . . . . . . . . . . . 1900

Письма в редакцию

. П. Жук. Ответ на письмо В. М. Новаковского . . . . . . . . . . . . . 1906

Хроника

Ю. А. Владимиров, С. В. Конев и Ф. Ф. Литвин. II Всесоюзная конференция по фотосинтезу . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1908

Рецензии

А. Ф. Капустинский. Рецензия на книгу M. Haissinsky «La chimie nucléaire et ses applications» . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1912

---

# CONTENTS

A. D. Stepukhovich and E. E. Nikitin. The Retardation and Acceleration by Tetramethylethylene Additions of the Cracking of Paraffin Hydrocarbons . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1677
K. M. Gorbunova and A. A. Nikiphorova. A Study on the Mechanism of Phosphorus Indusion in Nickel loatings with the Aid of the Radioactiol Istope $P^{32}$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1687
A. E. Lutskiĭ and E. M. Obukhova. Molecular Constants and the Macro-Physical Properties of Mixtures. I. The Viscosity of Liquid Binary Mixtures 1693
A. G. Stromberg. Determination of the Composition of Discharging Ammonium and Oxalate Complexes of Zinc from the Anodic and Cathodic Half-Wave Potential Differences at the Dropping Zinc Amalgam Electrode . . . . . . 1704
D. A. Vyakhirov and A. I. Bruk. The Effect of the Experimental Conditions on the Chromatographic Separation of Substances in the Gaseous or Vapor Phases . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1713
I. A. Myasnikov. A Study of the Relationship between the Electroconductivity and the Adsorption and Sensibilizing Properties of Zinc Oxide. I. Electronic Phenomena in ZnO on Adsorption of Oxygen . . . . . . . . . . 1721
K. I. Rosental and V. I. Veselovskiĭ. A Study of the Mechanism and Kinetics of the Electrochemical Oxidation of Hydrogen by the Methods of Anodic Polarography on the Platinum Electrode . . . . . . . . . . . . 1732
N N. Gratsianskiĭ and I. A. Gutsev. Studies on the Resistance of Solid Metallic Solutions to Corrosion. V. The System Cu — Ni. . . . . . . 1740
Yu. H. Sheinker, I. Ya. Postovskiĭ, N. M. Voronina and V. V. Kushkin. On the Tautomerism of Some Heterocyclic Derivatives. IV. The Spectra and Structure of Benzenesulfonamides and Sulfanilamides of the Thiazole and Thiodiazole Series . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1745
O. A. Osipov and I. K. Shelomov. On the Relation between the Dipole Moment and Surface Tension . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1756
S. I. Krichmar and V. P. Galushko. Experimental Investigation of the Smoothening Process in Electrochemical Polishing .) . . . . . . . . . . . 1762

B. F. Markov and L. A. Shumina. The Concentration Dependence of the Electroconductivity of Binary Salt Solutions. . . . . . . . . . . . . . . 1

B. I. Brounshtein. Evaluation of the Accuracy of Gordon and Barnes Approximate Method of Calculating the Thermodynamic Functions of Ideal Gases . 1

S. Yu. Elovich and V. N. Prusakov. Studies on the Chromatography of Polyvalent Ions by Means of Labelled Atoms. II. Displacement Chromatography of $Sr^{2+}$ and $Ce^{3+}$ Ions on Highly Covered Adsorbents. . . . . . . . . 1

A. T. Vartanyan. The Effect of Gases on the Electroconductivity in the Solid State of Methylene Blue . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1

V. M. Kravchenko and I. S. Pastukhova. A Study of the Crystallization of Acenaphthene in One-, Two and Three Ring Hydrocarbon Systems. Review of Acenaphthene Systems . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1

V. V. Ostroumov. Mechanical Stresses in Electrolytic Palladium Deposits 1

A. A. Lopatkin, Zh. V. Strelnikova and V. P. Lebedev. The Kinetics of the Thermal Activation and Deactivation of Platinum Catalysts 1

V. I. Lyashenko and I. I. Stepko. The Effect of Oxygen on the Work Function of Copper Oxide. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1

Yu. A. Pentin and V. M. Tatevskiĭ. On the Possilblity of the Spectroscopic Determination of the Difference pin Energies of Rotation Isomers of Complex Molecules. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1

M. G. Gonikberg, G. P. Shakhovskoĭ and V. P. Butuzov. Measurement of the Melting Points of Alumina and Copper at Pressures up to 18 000 *kg/cm*$^2$. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1

N. I. Kobozev. I. I. Skorokhodov, L. I. Nekrasov, E. I. and Makarova. The Physical Chemistry of Concentrated Ozone. II. A Study of the Synthesis of the Higher Peroxide of Hydrogen $H_2O_4$ by the Reaction between Concentrated Ozone and Atomic Hydrogen. . . . . . . 1

G. M. Panchenkov, V. D. Moiseev and A. V. Makarov. A Chemical Method for the Separation of Boron Isotopes. . . . . . . . . . . . 1

Yu. D. Kozmanov. An X-Ray Study of the Reaction between Solid Iron Oxides and the Oxides of Tungsten and Molybdenum. . . . . . . . . . . 1

V. S. Kutsev and B. F. Ormont. Equilibrium Studies on the High Temperature Reduction of $TiO_2$ by Carbon. . . . . . . . . . . . . . . . . . 1

P. A. Akishin, V. P. Spiridonov, G. A. Sobolev and V. A. Naumov. Electron Diffraction Studies of Molecular Structure. VII. Strontium Halides 1

A. N. Frumkin. A Study of the Mechanism of electrolytic hydrogen evolution by the method of introducing supplementary amounts of atomic hydrogen on the Electrode Surface.. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1

V. M. Glasov, V. N. Vigdorovitch and G. A. Korolkov. Applicability of the Method of Microhardness Testing to Investigation of Binary and Ternary Equilibrium Diagrams of Metallic Systems. . . . . . . . . 1

Experimental Methods and Techniques

K. V. Chmutov, V. A. Prokhorov and N. G. Alekseev. An Integrating Device for Dosing Radiation Energy. . . . . . . . . . . . . . . 1

Discussion

V. Ya. Anosov. On the Paper by A. V. Storonkin: «A Criticism of Some Principles and Conceptions in Physico-Chemical Analysis. . . . . . . . . . 1

Letters to the Editor

N. P. Zhuk. Reply to V. M. Novakovskiĭ's Letter. . . . . . . . . . . . . 1

Chronicle

Yu. A. Vladimirov, S. V. Konev and F. F. Litvin. The Second All-Union Conference on Photosynthesis. . . . . . . . . . . . . . . 1

Reviews

M. Haissinsky. «La Chimie nucléare at ses applications». Reviewed by A. F. Kapustinsky. . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 1

# К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9, и т. д. а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ‿, а подстрочные — скобкой ⁀.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$), а строчные двумя черточками сверху (например, $\overline{\overline{o}}$), 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как *c* и *C*, *k* и *K*, *p* и *P*, *u* и *U*, *s* и *S*, *z* и *Z*, *v* и *w* и *W*. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на не опубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е., и т. п., и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг*; грамм — *г*; грамм-молекула — *г-моль*; миллиграммолекула — *мг-моль*; метр — *м*; дециметр — *дм*; сантиметр — *см*; миллиметр — *мм*; литр — *л*; миллилитр — *мл*; квадратный сантиметр — $см^2$; кубический сантиметр — $см^3$; орто-, мета-, пара- — *о-*, *м-* и *п-*; нормальный — *N*, деценормальный — 0,1 *N*; молярный — *M*; температура кипения — т. кип.; температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме выводов представлять резюме на английском языке, можно писать по-русски; в этом случае перевод будет выполнен редакцией.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются автором для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для серьезной переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

Т-08910 Подписано к печати 19/IX 1957 г. Печ. л. 20,5+4 вкл. Уч.-изд. л. 22,2
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 7¹/₂ Заказ 1781. Тираж 4075 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.

# ОТКРЫТА ПОДПИСКА
## на журналы
## АКАДЕМИИ НАУК СССР НА 1958 год

| Название журнала | Количество номеров в год | Годовая подписная цена (в рублях) |
|---|---|---|
| Автоматика и телемеханика | 12 | 108 |
| Акустический журнал | 4 | 36 |
| Астрономический журнал | 6 | 90 |
| Биофизика | 6 | 72 |
| Биохимия | 6 | 90 |
| Ботанический журнал | 12 | 180 |
| Вестник Академии наук СССР | 12 | 96 |
| Вестник древней истории | 4 | 96 |
| Вопросы языкознания | 6 | 72 |
| Геохимия | 8 | 72 |
| Доклады Академии наук СССР (без папок) | 36 | 360 |
| Доклады Академии наук СССР (с 6 коленкоровыми папками с тиснением) | 36 | 384 |
| Журнал аналитической химии | 6 | 72 |
| Журнал высшей нервной деятельности им. И. П. Павлова | 6 | 90 |
| Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии | 6 | 45 |
| Журнал неорганической химии | 12 | 270 |
| Журнал общей биологии | 6 | 45 |
| Журнал общей химии | 12 | 270 |
| Журнал прикладной химии | 12 | 180 |
| Журнал технической физики | 12 | 225 |
| Журнал физической химии | 12 | 270 |
| Журнал экспериментальной и теоретической физики | 12 | 288 |
| Записки Всесоюзного минералогического общества | 6 | 72 |
| Зоологический журнал | 12 | 180 |
| Известия Всесоюзного географического общества | 6 | 54 |
| Исторический архив | 6 | 90 |
| Исторический архив в переплете | 6 | 99 |
| История СССР | 6 | 72 |
| Коллоидный журнал | 6 | 72 |
| Кристаллография | 6 | 72 |
| Математический сборник | 12 | 144 |
| Микробиология | 6 | 72 |
| Новая и новейшая история | 6 | 60 |
| Оптика и спектроскопия | 12 | 144 |
| Почвоведение | 12 | 144 |
| Приборы и техника эксперимента | 6 | 72 |
| Прикладная математика и механика | 6 | 81 |

| Название журнала | Количество номеров в год | Годовая подписная цена (в рублях) |
|---|---|---|
| Природа | 12 | 84 |
| Радиотехника и электроника | 12 | 144 |
| Русская литература | 4 | 40 |
| Советская археология | 4 | 100 |
| Советская этнография | 6 | 108 |
| Советское востоковедение | 6 | 72 |
| Советское государство и право | 12 | 144 |
| Современный Восток | 12 | 36 |
| Теория вероятностей и ее применения | 4 | 45 |
| Успехи математических наук | 6 | 96 |
| Успехи современной биологии | 6 | 48 |
| Успехи физических наук | 12 | 144 |
| Успехи химии | 12 | 96 |
| Физика металлов и металловедение | 6 | 90 |
| Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова | 12 | 108 |
| Физиология растений | 6 | 54 |
| Энтомологическое обозрение | 4 | 90 |
| **Известия Академии наук СССР:** | | |
| Отделение литературы и языка | 6 | 54 |
| Отделение технических наук | 12 | 180 |
| Отделение химических наук | 12 | 126 |
| Серия биологическая | 6 | 72 |
| Серия географическая | 6 | 90 |
| Серия геологическая | 12 | 144 |
| Серия геофизическая | 12 | 144 |
| Серия математическая | 6 | 81 |
| Серия физическая | 12 | 144 |
| **Реферативный журнал, серии:** | | |
| Астрономия и геодезия | 12 | 115.20 |
| Биология (сводный том) * | 24 | 691.20 |
| География (сводный том) * | 12 | 288 |
| Геология (сводный том) * | 12 | 288 |
| Математика | 12 | 172.80 |
| Машиностроение (сводный том) * | 24 | 734.40 |
| Металлургия (сводный том) * | 12 | 504 |
| Механика | 12 | 172.80 |
| Физика | 12 | 360 |
| Геофизика | 12 | 115.20 |
| Химия (сводный том) * | 24 | 756 |
| Биологическая химия | 24 | 216 |
| Электротехника | 24 | 480 |

*Примечание.* Серии Реферативного журнала, помеченные звездочкой, издаются одновременно как отдельными выпусками, так и в виде сводного тома. Условия подписки на отдельные выпуски Реферативного журнала имеются в проспектах «Союзпечати».

ГОДОВАЯ И ПОЛУГОДОВАЯ ПОДПИСКА

ПРИНИМАЕТСЯ В ГОРОДСКИХ ОТДЕЛАХ «СОЮЗПЕЧАТЬ», КОНТОРАХ И ОТДЕЛЕНИЯХ СВЯЗИ, В ПУНКТАХ ПОДПИСКИ И ОБЩЕСТВЕННЫМИ УПОЛНОМОЧЕННЫМИ НА ЗАВОДАХ И ФАБРИКАХ, В НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТАХ, УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЯХ, УЧРЕЖДЕНИЯХ И ОРГАНИЗАЦИЯХ.

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ ТАКЖЕ В МАГАЗИНАХ «АКАДЕМКНИГА», А ТАКЖЕ КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» — МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., Д. 23